Postverlagsort Berlin

FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT
FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

UNTER MITWIRKUNG DER FACHGRUPPE ANALYTISCHE CHEMIE
DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER
VERTRETEN DURCH
H. KIENITZ W. KOCH H. LUTHER H. SPECKER

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

164. BAND, 3. HEFT

MIT 19 ABBILDUNGEN IM TEXT

(ABGESCHLOSSEN AM 18. NOVEMBER 1958)

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

J. F. BERGMANN · MÜNCHEN

1958

Z. analyt. Chem.

Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie

Begründet 1862 und herausgegeben bis Band 20 (1881) von *C. Remigius Fresenius*, bis Band 36 (1897) von *C. Remigius* und *Heinrich Fresenius*, Band 37—58 herausgegeben von *Heinrich* und *Wilhelm Fresenius* und *Ernst Hinz*, Band 59 (1920) bis Band 105 von *Wilhelm Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 105 (1936) von *Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 106—127 (1944) von *Remigius Fresenius*, Band 128 (1948) herausgegeben von *A. Kurtenacker* und ab Band 129 (1949) von *W. Fresenius* und *A. Kurtenacker*. Bis Band 59 (1919) Wiesbaden, C.W. Kreidel, Band 59—62 (1922) Wiesbaden, C.W. Kreidel, und München, J. F. Bergmann, Band 53—127 (1944) München, J. F. Bergmann, ab Band 128 (1948) München, Bergmann und Berlin, Springer.

Die **„Zeitschrift für analytische Chemie"** erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials in Heften, die zu Bänden vereinigt werden. Der Preis des Bandes beträgt DM 54,—. Sie bringt als „Originalabhandlungen" selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie.

Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskripts und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht. Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind, und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen der Autor sich verpflichtet.

Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme, Mikrophote u. ä. von den Zeitschriftenheften, von einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus herzustellen.

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie" enthält, zum Teil in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie,
Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.

Für Originalabhandlungen wird ein Unkostenersatz von DM 32,— je Druckbogen, jedoch nicht mehr als $1^1/_2$ Druckbogen für einen Beitrag vergütet.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 40 Sonderdrucke.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt.

Springer-Verlag
Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 28—30
Fernsprecher 27901
Berlin-Wilmersdorf, Heidelberger Platz 3
Fernsprecher 830301

J. F. Bergmann
München 27, Trogerstraße 56
Fernsprecher 440535

Band 164 **Inhaltsverzeichnis** Heft 3

Originalabhandlungen Seite

Sommer, L., Spektrophotometrische Titanbestimmung mit Chromotropsäure. Mit 7 Textabbildungen 299

Ziegler, M., und W. Rittner, Die Trennung des Molybdäns von Vanadium durch Anionenaustauscher als Thioglykolatkomplex und die photometrische Bestimmung des Vanadiums mit Thioglykolsäure. Mit 3 Textabbildungen 310

Tandon, J. P., and R. C. Mehrotra, Studies in Bivalent Chromium Salts. Part VII. Estimation of Bivalent Tin, Hexavalent Uranium and Pentavalent Vanadium . . 314

Kőszegi, D., und É. Salgó, Die quantitative Oxydation von Ammoniumverbindungen und Formaldehyd mit Brom (Bromat-Bromid) in saurer Lösung. Mit 1 Textabbildung 320

Scherhaufer, A. M., Zur Bestimmung des Selens mit Eisen(II)-sulfat. Mit 1 Textabbildung 327

Reuter, A., K. O. Johne und J. Lieb, Beitrag zur Analyse polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe in den Abgasen von Dieselmotoren 335

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Aus dem Institut für analytische Chemie der Universität,
Brno (Brünn), Tschechoslowakei

Spektrophotometrische Titanbestimmung mit Chromotropsäure*

Von
LUMÍR SOMMER

Mit 7 Textabbildungen

(Eingegangen am 11. Juni 1958)

Die alte Methode der photometrischen Titanbestimmung mit Wasserstoffperoxyd in verdünnter Schwefelsäure- und Phosphorsäurelösung[11,19] ist verhältnismäßig wenig empfindlich und wird in der letzten Zeit durch empfindlichere Methoden ersetzt, die organische Reagentien anwenden. Die Verwendung von einigen Phenolen konzentriert schwefelsaurer Lösung, z. B. von Thymol, Salicylsäure und anderen[4,10] findet infolge unangenehmer Arbeit in dem erwähnten Milieu und der störenden Wirkung der hier sehr wenig löslichen Metallsalze nur geringe Anwendung. Neuerlich werden zur Titanbestimmung Gallussäure[3,26,29], Tiron[30], Sulfosalicylsäure[18,31] und Pyrogallolcarbonsäure vorgeschlagen.

Die Chromotropsäure hat sich gut zum selektiven Titannachweis bewährt[5,21,28]; es sind auch einige Methoden der photometrischen Bestimmung ausgearbeitet worden[7,14,15,17]. Bei der Verwendung dieser Methoden ist man aber oft auf Schwierigkeiten gestoßen, weil der Reaktionsmechanismus nicht bekannt war und merkliche Einflüsse des Milieus, des p_H-Wertes, der Konzentration der Komponenten auf die Reaktion und wenig Beständigkeit des Reagenses beobachtet worden sind. Es ist bisher nicht gelungen, ein einheitliches Produkt aus den Lösungen der farbigen Chelate der Chromotropsäure mit Ti^{IV} zu isolieren. In der letzten Zeit haben sich aber spektrophotometrische Methoden bei den Untersuchungen von Komplexgleichgewichten in Lösung gut bewährt. Mit der Problematik der Chelatzusammensetzung befaßten sich nahezu gleichzeitig mehrere Autoren, die aber oft entsprechend den ungleichen Arbeitsbedingungen, zu von einander abweichenden Ergebnissen gelangten[1,2,12,13,27].

Für die Ausarbeitung einer exakten photometrischen Methode ist es notwendig, solche Bedingungen festzulegen, daß sich ein einheitliches

---

Herrn Prof. Dr. A. Okáč zum 55. Geburtstag gewidmet.

Chelat oder mehrere stabile Chelate in konstantem Konzentrationsverhältnis bilden. Bei einer eingehenden Untersuchung des Reaktionsmechanismus der Chromotropsäure mit Ti^{IV} hat sich ergeben, daß stufenweise eine Reihe von farbigen Chelaten in Abhängigkeit vom p_H-Wert und der Konzentration der Komponenten in der Lösung entsteht.

Die Chromotropsäure ist infolge ihrer Selektivität und hohen Empfindlichkeit das beste Reagens auf Ti^{IV} und unter genau festgelegten Bedingungen eignet sie sich gut zur genauen Titanspurenbestimmung in Gegenwart einer großen Anzahl von fremden Ionen und auch zu einer direkten Titanbestimmung in legierten Stählen.

Experimenteller Teil und Ergebnisse

Die *Titanstandardlösungen* wurden durch Auflösung der $TiCl_4$-Präparate „de Haën" in einer kleinen Menge warmer konz. Schwefelsäure und Verdünnen mit Wasser vorbereitet. Der Ti-Gehalt wurde gravimetrisch bestimmt.

Das wasserfreie *Dinatriumsalz der Chromotropsäure* und sein Dihydrat waren Präparate der Firmen Reagencia und Merck. Die wäßrigen Lösungen des Salzes sind schwach gelblich und wenig beständig. Ältere Präparate und deren Lösungen sind stark gelb gefärbt. Zur Reinigung der Chromotropsäurepräparate ist äußerst reine aktive Kohle geeigneter als aktives Al_2O_3, welches die Chromotropsäure selbst stark absorbiert. Auch das Aussalzen der gesättigten Lösungen der Präparate durch eine gesättigte NaCl-Lösung in der Kälte und Dunkelheit hat sich gut bewährt. Die Präparate enthalten dann nur noch okkludiertes NaCl. Reine Präparate der Chromotropsäure haben im Wellenlängenbereich 380—450 mμ nur eine geringe Absorption. Ältere Lösungen und auch das Reagens im festen Zustand färben sich rasch gelb oder gelbbraun und die Absorption steigt in dem angegebenen Bereich rasch an. Alkalische Lösungen fluorescieren intensiv[8] und färben sich im Sonnenlicht violett. Auch im Dunkeln sind die Lösungen nicht beständig. Ammoniakalische Lösungen werden bei Licht intensiv gelb, die Reaktion wird durch Kupferspuren in Wasser katalysiert. Die Reinheit der Präparate wurde auch papierchromatographisch mit dem Lösungsmittelgemisch Methanol-Essigsäure-Wasser (6 : 1 : 3) geprüft, der Gehalt an aktiver Säure wurde alkalimetrisch mit 0,05 n NaOH-Lösung gegen Phenolphthalein titriert; zur Kontrolle dienten außerdem Bestimmungen der Gehalte an Natrium, Chlorid und Sulfat.

Die Extinktionsmessungen wurden mit einem Quarzspektrophotometer, Modell SF-4, in einigen Fällen auch mit dem Pulfrichphotometer durchgeführt. Die p_H-Messungen erfolgten potentiometrisch mit der Chinhydron- oder Glaselektrode und einem p_H-Meter der Fa. Radiometer Kopenhagen (Modell PHM 3).

Spektrophotometrische Untersuchungen der Reaktion Ti^{IV} mit Chromotropsäure

Die bei p_H 1—3 roten Lösungen von Ti^{IV} und Chromotropsäure nehmen bei $p_H > 3$ in Abhängigkeit von der Konzentration des Reagenses, von der absoluten Konzentration der Komponenten und der Ionenstärke der Lösung orangegelbe Farbe an. Mit wachsender Reagens-, Puffer- und Salzkonzentration in der Lösung verschiebt sich das Absorptionsmaximum der roten Lösungen (470 mμ) zu kürzeren Wellenlängen. Die

Verschiebung ist schon bei p_H 3,38 (Formiatpuffer) und p_H 4,39 (Phthalatpuffer) für die steigenden Reagenskonzentrationen im Bereich 0,04 bis 0,4% deutlich. Analog tritt schon bei p_H 3,61 (Formiatpuffer) eine Maximumverschiebung zu kürzeren Wellenlängen mit steigender Pufferkonzentration (bis 0,4 m) und bei p_H 3,56 mit wachsender Konzentration von $NaClO_4 \cdot H_2O$ (0,04—0,4 n) ein (Abb. 1, 2, 3).

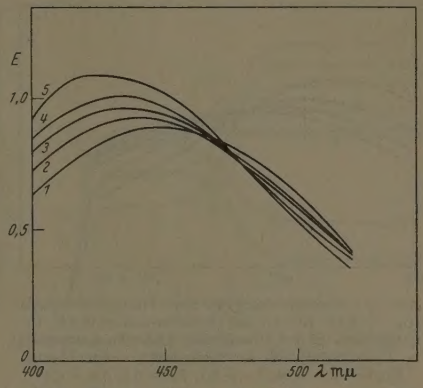


Abb. 1. Absorptionskurven der Lösungen von Ti^{IV} ($C_{Ti} = 7{,}14 \cdot 10^{-5}$ m) mit Chromotropsäure bei p_H 4,39 (Phthalatpuffer) in Abhängigkeit von der Konzentration C des Dinatriumsalzes der Chromotropsäure in der Lösung. Kurve *1* C = 0,02%, *2* C = 0,1%, *3* C = 0,14%, *4* C = 0,2%, *5* C = 0,4%

Bei p_H 5,25 bilden sich orange Lösungen bereits bei der Konzentration 0,04% der Chromotropsäure und kleinen Pufferkonzentrationen. Die Ionenstärke der Lösung ist dann praktisch ohne Einfluß. Beim Übergang beider farbigen Produkte durchlaufen die Absorptionskurven der roten Lösungen ($\lambda_{max} = 470$ mμ, p_H 1—2) und die der orange Lösungen ($\lambda_{max} = 420$ mμ, $p_H \geqslant 5$) einen ausgeprägten isosbestischen Punkt bei 466 mμ. Die Lage des isosbestischen Punktes ist praktisch unabhängig von der Ionenstärke (bis $\mu = 0{,}2$) und der Art des Puffers und beweist den quantitativen Übergang zweier stabiler Chelate in einander (Abb. 4). Auch hohe Konzentrationen an Natriumacetat (> 0,4 m) sind ohne Einfluß auf die Absorptionskurve der orange Lösungen bei $p_H \geqslant 6$. Bei p_H 7—12 färben sich die Lösungen mit Reagensüberschuß dunkelorange, bei $p_H > 12$ wieder orange, die Lösungen werden bald rot und hydrolysieren nach einigen Tagen.

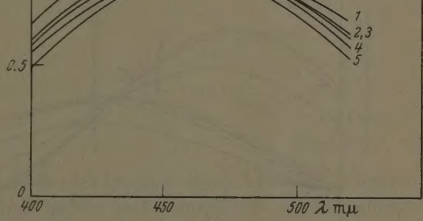


Abb. 2. Absorptionskurven der Titan(IV)-lösungen ($C_{Ti} = 7{,}14 \cdot 10^{-5}$ m) mit Chromotropsäure (0,2% Dinatriumsalz in der Lösung) bei p_H 3,61 (Formiatpuffer) in Abhängigkeit von der Pufferkonzentration Cp. Kurve *1* Cp = 0,04 m, *2* Cp = 0,1 m, *3* Cp = 0,14 m, *4* Cp = 0,40 m, *5* Cp = 0,80 m

Die Komplexgleichgewichte in den farbigen Lösungen wurden mit mehreren spektrophotometrischen Methoden in äquimolaren und

nichtäquimolaren Lösungen, mit der Methode der kontinuierlichen Variationen, der Analyse der p_H-Extinktionskurven, der logarithmischen Analyse untersucht. Aus den Ergebnissen wurden die globalen und Stufenbildungskonstanten berechnet[22]. In sauren wäßrigen Lösungen wird Ti^{IV} vollkommen in TiO^{2+} hydrolysiert, das auch bei der Komplexbildung nicht gespalten wird. Bei $p_H > 2$ geht die Hydrolyse bis TiO_2.

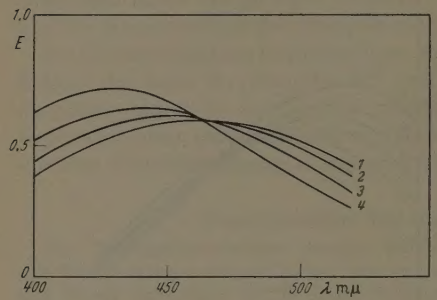


Abb. 3. Absorptionskurven der Titan(IV)-lösungen ($C_{Ti} = 4{,}76 \cdot 10^{-5}$ m) mit Chromotropsäure (0,2% Dinatriumsalz in der Lösung) bei p_H 3,56 (Formiatpuffer) in Abhängigkeit von der Ionenstärke μ der Lösung. Kurve *1* $\mu = 0{,}04$, *2* $\mu = 0{,}1$, *3* $\mu = 0{,}2$, *4* $\mu = 0{,}4$

In äquimolaren verdünnten Lösungen bildet sich bei p_H 1,5 ein Gemisch der bei diesem p_H-Wert stark dissoziierten Chelate $TiOR^{2-}$ und $TiOR_2^{6-}$ (R das Anion der Chromotropsäure), bei p_H-Werten über 3,22 bildet sich das rote Chelat $TiOR_2^{6-}$ (λ_{max} 470 mμ) einheitlich und geht bei p_H 4,5—5 in das orangefarbene $TiOR_3^{10-}$ (λ_{max} 420 mμ) über. In sauren Lösungen mit äußerst kleiner Ionenstärke wird bei der Komplexbildung das zweite Hydroxylproton der Chromotropsäure nicht quantitativ abgespalten, es bilden sich Hydrogenkomplexe.

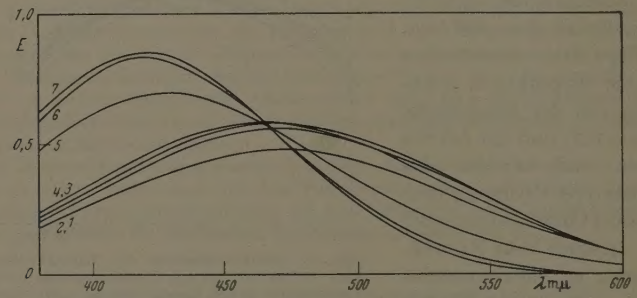


Abb. 4. Absorptionskurven der Lösungen der Titanchelate mit Chromotropsäure [0,2% Dinatriumsalz des Reagenses in der Lösung, 2,343 μg Ti/ml, $\mu = 0{,}2$ ($NaClO_4$)]. Kurve *1* p_H 1,27, *2* p_H 1,59, *3* p_H 2,17 *4* p_H 2,89, *5* p_H 3,61, *6* p_H 4,15, *7* p_H 5,48

Bei hohen absoluten Konzentrationen der Komponenten bildet sich bei p_H 1,7—2,4 teilweise auch ein Chelat TiR_4^{12-}. In Citrat- und Acetatpuffern bei p_H 3,3—5 ergibt die Lage des Maximums der Job-Kurven nicht mehr die molaren Koeffizienten des Chelates infolge gegenseitiger

Beeinflussung mehrerer Komplexgleichgewichte und der Titanhydrolyse. Erst in nicht äquimolaren Lösungen mit Reagensüberschuß werden die Ergebnisse weniger durch parallel verlaufende Reaktionsgleichgewichte beeinflußt und es bilden sich nur die Chelate $TiOR_2^{6-}$ und $TiOR_3^{10-}$. Die Chelatübergänge werden durch eine p_H-Extinktionskurve gegeben, deren waagerechte Äste die Bereiche der quantitativen Bildung der Chelate begrenzen (Abb. 5). Bei hundertfachem Reagensüberschuß bildet sich bei $\mu = 0{,}1$ das rote Chelat $TiOR_2^{6-}$ bei p_H 2—3 und das orange Chelat $TiOR_3^{10-}$ bei p_H 4,7—7,7. Infolge der komplizierten Abhängigkeiten der Existenzbereiche beider Chelate muß eine korrekte photometrische Titanbestimmung mit Chromotropsäure bei der Wellenlänge des isosbestischen Punktes 466—467 mμ durchgeführt werden, wo die Extinktion im p_H-Bereich 2,0—7,7 konstant ist.

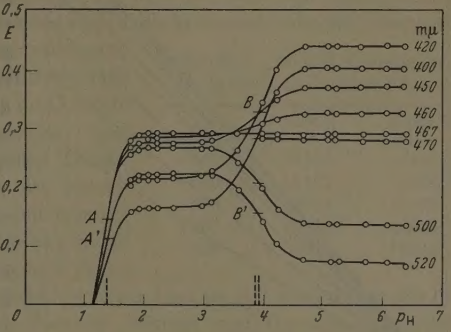
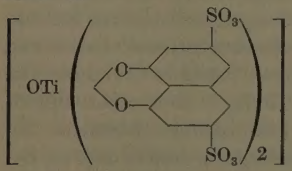
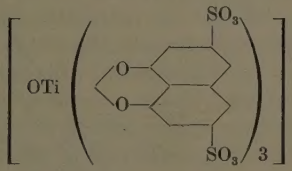


Abb. 5. Die p_H-Extinktionskurve für $\mu = 0{,}1$ ($NaClO_4$). $C_{Ti} = 2{,}38 \cdot 10^{-5}$ m, $Na_2R^{2-} = 3{,}843 \cdot 10^{-3}$ m

Den stabilsten Chelaten schreiben wir die folgenden endgültigen Strukturen zu:





Die Ladungen der Chelate sind auch elektrophoretisch bestätigt worden. Die globalen Komplexkonstanten haben auf Grund der spektrophotometrischen Messungen folgende Werte:

$$K_1 = \frac{[TiOR]}{[TiO][R]} = 10^{23,40}, \quad K_2 = \frac{[TiOR_2]}{[TiO][R]^2} = 10^{40,96},$$

$$K_3 = \frac{[TiOR_3]}{[TiO][R]^3} = 10^{56,80} \qquad (\text{für } \mu = 0{,}1).$$

Spektrophotometrische Bestimmung des Titans

In verdünnten Titan(IV)-lösungen bilden sich bei genügendem Reagensüberschuß in Abhängigkeit vom p_H-Wert die zwei stabilen Chelate, nämlich das rote Chelat $TiOR_2^{6-}$ (470 mμ) und das orange $TiOR_3^{10-}$ (420 mμ).

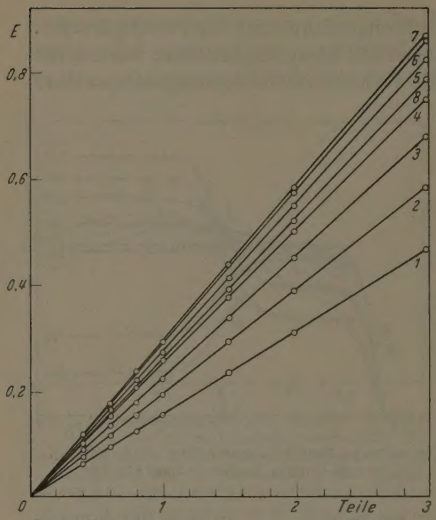


Abb. 6. Extinktionsabhängigkeit der farbigen Lösungen der Titanchelate mit Chromotropsäure bei p_H 3,46 (Formiatpuffer); 10 ml 1%ige Lösung des Dinatriumsalzes des Reagenses sind in 50 ml enthalten. 1 Teilstrich der Abszisse entspricht 1,142 μg Ti/ml. Kurve *1* $\lambda = 400$ mμ, *2* $\lambda = 410$ mμ, *3* $\lambda = 420$ mμ, *4* $\lambda = 430$ mμ, *5* $\lambda = 450$ mμ, *6* $\lambda = 460$ mμ, *7* $\lambda = 467$ mμ, *8* $\lambda = 500$ mμ

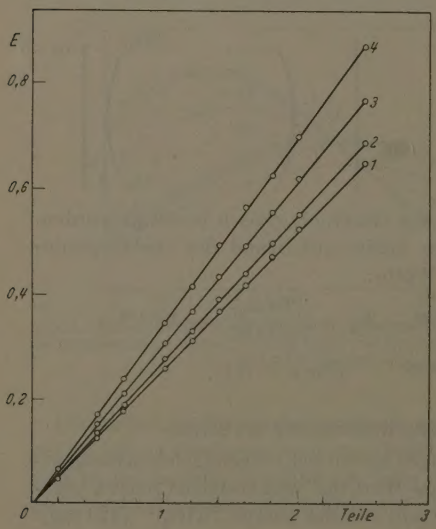


Abb. 7. Extinktionsabhängigkeit der orange Lösung von der Titankonzentration bei p_H 5,2—5,4 (Acetatpuffer) in Gegenwart von ÄDTA. 10 ml der 1%igen Lösung des Reagenses sind in 50 ml enthalten. 1 Teilstrich der Abszisse entspricht 1,142 μg Ti/ml. Kurve *1* $\lambda = 470$ mμ, *2* $\lambda = 467$ mμ, *3* $\lambda = 460$ mμ, *4* $\lambda = 450$ mμ

In den entsprechenden p_H-Bereichen können beide Chelate der Ausarbeitung einer Methode der photometrischen Titanbestimmung zugrunde gelegt werden, das rote Chelat bei p_H 2,5—3,3, das orange zwischen $p_H > 5$ und $p_H < 8$. Der Bereich der quantitativen Bildung von $TiOR_2^{6-}$ ist von der Zusammensetzung der Lösung abhängig. In Lösungen mit hohen Puffer- oder Salzkonzentrationen bildet sich das orange Chelat TiR_3O^{10-} schon bei p_H 3,1—3,4. Die Methode für rote Lösungen ist deswegen nicht genau, weil die Bedingungen eines einheitlichen Chelates nicht erfüllt erscheint. Die Ergebnisse sind erst im isosbestischen Punkt bei 465—467 mμ genau (vgl. auch Tab. 1), wo beide Chelate den gleichen molaren Extinktionskoeffizienten haben und der störende Einfluß von $TiOR_3^{10-}$ sich nicht äußert. Das Lambert-Beersche Gesetz gilt genau in dem p_H-Bereich 2,6—6,15 für die Konzentrationen 0,11—8,4 μg Ti/ml in Formiat-, Acetat- und Phthalatpuffern (Abb. 6 u. 7). Bei genügendem

Reagensüberschuß, dessen Wert konstant gehalten wird, gilt das Lambert-Beersche Gesetz auch in sauren Lösungen, in denen $TiOR_2^{6-}$ im wesentlichen dissoziiert ist. Abweichungen kommen bei p_H 4,3—4,9 bei $\lambda \leqq 467$ mμ bei höheren Titankonzentrationen vor, weil sich dann ein Chelatgemisch bildet. Im isosbestischen Punkte sind auch in diesem Falle die Resultate richtig. Die Extinktion der roten und orange Lösungen bleibt praktisch nach 12-stündiger Aufbewahrung im Dunkeln unverändert. ÄDTA-Lösungen und Fluoride entfärben die roten Lösungen, die Chromotropsäure ist jedoch kein geeigneter komplexometrischer Indicator. Die orange Lösungen bei p_H 5 sind bei Reagensüberschuß gegen ÄDTA und F^- stabil. Die Extinktion wird bei p_H 3,0 auch durch PO_4^{3-}, und bei p_H 1,65—2,0 durch Tartrate, Citrate und Oxalate wesentlich geschwächt. Bei p_H 5,1—5,4 ist der Einfluß der Säuren geringer, PO_4^{3-}-Ionen stören bei p_H 6,7 praktisch nicht.

Tabelle 1. *Molare Extinktionskoeffizienten der stabilen Chelate*

mμ	$TiOR_2^{6-}$	$TiOR_3^{10-}$
520	9370	3044
500	11122	5705
470	12301	11438
467	12190	12061
420	9334	17919

Die Titanbestimmung bei p_H 2,9—3,2 in Gegenwart von Formiatpuffer

Im Formiatpuffer bildet sich im genannten p_H-Bereich ein Gemisch der beiden Chelate $TiOR_2^{6-}$ und $TiOR_3^{10-}$. Die Konzentration des orange Chelates steigt mit wachsender Konzentration von Sulfation, Ammoniumsalzen und Puffer nach vorheriger Neutralisation an. Die Extinktion wird deshalb im isosbestischen Punkte bei 466–467 mμ gemessen. Es können Filter mit dem Durchlässigkeitsschwerpunkt bei 466—470 mμ benutzt werden. Auch bei vorsichtiger Neutralisation der sauren Lösungen der Probe (gegen Metanilgelb, p_H 1,2—2,3) ist die Extinktion nach der Zugabe des Reagenses niedriger. Es bilden sich wahrscheinlich lösliche farblose mehrkernige Hydroxokomplexe des Titans oder TiO_2-Lösungen, die mit dem Reagens nicht mehr quantitativ reagieren und sich nach dem Ansäuern mit der Zeit langsam abbauen. Die Farbe hat eine gelbe Tönung und die Ergebnisse für Titan sind niedriger. Deshalb ist es nötig, das Reagens schon der sauren Lösung zuzusetzen und den p_H-Wert nach der Pufferzugabe mit einigen Tropfen Ammoniak oder Schwefelsäure (1 : 1) auf den richtigen Wert zu bringen. Der störende Einfluß von Fe^{3+} kann nach Koch u. Ploum[7] durch Reduktion mit Ascorbinsäure bei $p_H \leqslant 1$ beseitigt werden. Die Ascorbinsäure reduziert das Fe^{3+} bei 70° C selektiv und beeinflußt bei p_H 2,9—3,2 die Extinktion der roten Lösungen bei 467 mμ praktisch nicht. Erst bei $p_H > 3{,}4$ sind die Extinktionen in Gegenwart überschüssiger Ascorbinsäure niedriger. Bei hohen

Eisenkonzentrationen und $p_H > 3{,}2$ haben die Lösungen nach der Reduktion einen braungrünen Stich, weil Fe^{2+} in Gegenwart des Reagenses durch Luftsauerstoff leicht reoxydiert wird.

Methode

Reagentien. 1%ige wäßrige frische Lösung des Dinatriumsalzes der Chromotropsäure. — 2%ige frisch hergestellte Lösung der Ascorbinsäure, stabilisiert mit kleiner Menge $NaHSO_3$. — Formiatpuffer: 57 ml 98—100%ige Ameisensäure + 28,0 g NaOH p.a. in 1000 ml Wasser.

Bestimmung. Zu der titanhaltigen Lösung in verdünnter Schwefelsäure vom p_H-Wert $\leqq 1$ gibt man in einem 50 ml-Meßkolben 7 ml der 2%igen Lösung der Ascorbinsäure, erhitzt auf 70° C und versetzt noch warm mit 10 ml 1%iger Reagenslösung und 10 ml des Formiatpuffers. Der p_H-Wert wird dann mit einigen Tropfen Ammoniaklösung (1 : 1) unter Kontrolle mit einer Glaselektrode auf 2,9—3,2 gebracht. Bei Serienanalysen wird diese Operation zweckmäßig mit einer Probe versuchsweise gemacht und die gefundene Menge Ammoniak wird dann allen unter gleichen Bedingungen vorbereiteten Lösungen zugegeben. Nach der Abkühlung wird die Lösung zur Marke aufgefüllt. Die Titankonzentrationen in der Lösung sollen in Bereich 0,2—4 μg Ti/ml liegen. Die Extinktion wird nach 30 min bei 466 bis 467 mμ gemessen. Vom Extinktionswert müssen die eigene Extinktion der Lösung ohne Reagens und die Extinktion des zugesetzten Reagenses abgezogen werden. Gute Resultate sind auch bei Benutzung von Filterphotometern (Pulfrich-Photometer, Filter S 47) zu erhalten.

Diese Methode hat sich für direkte und rasche *Titanbestimmungen in legierten Stählen* gut bewährt. Die Stahlprobe wird in der Wärme in Schwefelsäure (1 : 4) aufgelöst, die unlöslichen Carbide werden durch Schmelzen mit $KHSO_4$ in Lösung gebracht. Der relative Fehler überschreitet nicht 2%. Es können auf diese Weise noch 0,2 μg Ti/ml im Verhältnis Ti : Fe = 1 : 10600 bestimmt werden[20].

Störend wirken HCl, HNO_3, F^-, Oxalate, Oxysäuren, PO_4^{3-}, NbO_3^-, UO_2^{2+} und höhere Konzentrationen von WO_4^{2-}, MoO_4^{2-} und VO_3^-. In Gegenwart von Thorium darf keine Ascorbinsäure zugegeben werden.

Tabelle 2. *Einfluß einiger Ionen auf die Titanbestimmung*

Gegeben μg Ti/ml	Gefunden μg Ti/ml	Δ Ti μg Ti/ml	Konzentration des fremden Ions μg/ml
2,284	2,224	+ 0,060	772,0 Th
	1,854	— 0,430	229,0 Zr
	2,264	— 0,020	17570,0 Mn
	2,244	— 0,040	860,0 Al
2,343	2,379	+ 0,036	108,0 Mo
	2,363	+ 0,020	193,0 Be
	2,427	+ 0,084	158,6 V

MoO_4^{2-} kann bis zu 108 μg/ml in 0,2 n Schwefelsäure bei 70—80° C vor der Zugabe des Reagenses mit Ascorbinsäure zu Molybdänblau reduziert werden, welches mit dem Reagens nicht mehr reagiert. VO_3^- wird schon in der Kälte in 4 n Schwefelsäure mit Ascorbinsäure zu blauen Lösungen

des VO^{2+} reduziert. Die Konzentrationen über 159 μg V/ml wirken aber auch dann störend, weil VO^{2+} in schwach sauren Medium orangebraune Lösungen mit Chromotropsäure gibt. Der p_H-Wert darf darum 3,1 nicht übersteigen. Bei höheren Konzentrationen von Molybdän, Wolfram und Vanadium kann Titan mit Eisen als Hydroxyd ausgeschieden werden.

Die Ergebnisse für Titan in Gegenwart einiger Ionen sind in Tab. 2 zusammengestellt.

Titanbestimmung bei p_H 5,4—6,0 in Gegenwart von ÄDTA

Bei $p_H > 5$ bildet sich einheitlich und quantitativ das orange Chelat $TiOR_3^{10-}$ (λ_{max} 420 mμ), das in Gegenwart des Reagensüberschusses auch gegen Komplexone (Nitrilotriessigsäure, Äthylendiamintetraessigsäure und 1,2-Diaminocyclohexantetraessigsäure) stabil ist. Es kann so der störende Einfluß von Fe^{3+} und anderen Ionen beseitigt werden, die mit Komplexonen stabile farblose oder nur schwach gefärbte Chelate in diesem p_H-Bereich bilden.

Bei $p_H > 3{,}4$ kann nämlich infolge leichter Reoxydation mit Luftsauerstoff in Gegenwart von Chromotropsäure Fe^{3+} mit Ascorbinsäure nicht mehr reduziert werden.

Die Maskierung des Eisens mit den Komplexonen muß noch vor der Zugabe der Chromotropsäure erfolgen, weil Fe^{3+} in sauren Lösungen das Reagens teilweise zu gelben Oxydationsprodukten oxydiert und die Extinktion bei 420—450 mμ dadurch steigt.

Zu berücksichtigen ist aber, daß auch Titan mit einigen Komplexonen verhältnismäßig robuste Komplexe TiY und $TiOY^{2-}$ bildet[16], die mitunter nicht augenblicklich nach der Reagenszugabe zerstört werden. Der Titankomplex mit Nitrilotriessigsäure (Dinatriumsalz) ist bei p_H 5 wenig stabil und die Färbung entwickelt sich nach der Reagenszugabe praktisch augenblicklich. Leider wird auch Fe^{3+} in diesem p_H-Bereich nicht genügend maskiert und es bilden sich mit der Chromotropsäure blaugrüne Lösungen von FeR_2^{5-}, die außerdem einen Mischkomplex[6] $FeYR^{4-}$ enthalten[23]. In Gegenwart des Dinatriumsalzes von ÄDTA entwickelt sich die Färbung nach der Reagenszugabe auch bei $p_H > 5$ allmählich und erreicht nach 30—35 min maximale Extinktionswerte. Der p_H-Wert darf nicht 5,4 unterschreiten, weil dann die Extinktionen kleiner sind als die theoretischen Werte. Andererseits darf man nicht über p_H 6 hinausgehen, da Fe^{3+} bei $p_H > 6$ mit ÄDTA Hydroxokomplexe bildet, die bei 420 bis 450 mμ stark absorbieren. In Gegenwart des Dinatriumsalzes der 1,2-Diaminocyclohexantetraessigsäure bildet sich selbst bei p_H 8,17 kein Hydroxokomplex von Fe^{3+} und die Extinktion bleibt konstant. Sie ist aber bei 440—450 mμ praktisch doppelt so groß wie die der Fe^{3+}-ÄDTA-Lösungen gleicher Konzentration. Titan wird außerdem noch bei p_H 9

ziemlich stark maskiert und die Extinktion wächst nach der Reagenszugabe nur langsam und erreicht nach 24 Std nicht den theoretischen Wert.

Deshalb kommt zum Maskieren von Fe^{3+} nur ÄDTA bei p_H 5,4—6,0 in Betracht, die schon Szarvas u. Csiszár[25] bei der Titanbestimmung mit Tiron benutzt haben.

Methode

Die Lösung, die neben 5 bis 200 μg Titan auch andere Metallionen enthalten kann, wird in einem geeigneten Meßkolben mit 5—10 ml 0,1 m ÄDTA-Lösung (Dinatriumsalz), 10 ml 1%iger Lösung des Dinatriumsalzes der Chromotropsäure und 10 ml Acetatpuffer (130,08 g Natriumacetat + 10 ml Eisessig in 1000 ml Wasser) versetzt. Man stellt mit einigen Tropfen Ammoniak (1 : 1) auf p_H 5,4—6,0 ein, füllt zur Marke auf und läßt an einem dunklen Ort 30—35 min stehen. Die Extinktion wird bei 440 mμ gemessen. (Bei 420 mμ [Absorptionsmaximum von $TiOR_3^{10-}$] wird die Extinktion stärker von fremden Ionen beeinflußt, und auch FeY^- absorbiert hier schon beträchtlich.) Von dem gemessenen Wert werden die Extinktion der Vergleichslösung der Metallkomplexonate ohne Reagens und die Extinktion des Reagenses abgezogen.

Tabelle 3. *Einfluß einiger Ionen auf die Titanbestimmung*

Gegeben μg Ti/ml	Gefunden μg Ti/ml	Δ Ti μg/ml	Konzentration des fremden Ions μg/ml
1,562	1,584	+ 0,022	568,2 Fe
2,284	2,294	+ 0,010	516,0 Al
	2,264	— 0,020	1757,0 Mn[a]
	2,284	0	772,0 Th
	2,304	+ 0,020	286,4 Zr
	2,334	+ 0,050	541,0 Mo

[a] Ascorbinsäure zugegeben

Auch hier stören Oxalate, Oxysäuren, Be^{2+}, UO_2^{2+}, WO_4^{2-}, MoO_4^{2-}, VO_3^-, NbO_3^- und Oxydationsmittel. Die Ergebnisse für Titan sind in Tab. 3 zusammengestellt.

Zusammenfassung

Die Chromotropsäure ist ein analytisch wertvolles Reagens auf Eisen (III)[23], Chrom (VI)[9], Kupfer, Niob[24] und besonders auf Titan (IV). Die Reaktion mit Chromotropsäure ist die empfindlichste (pD 5,9) und in Gegenwart von Ascorbinsäure weitgehend selektive Titanreaktion.

In den Titan(IV)-lösungen bilden sich mit Chromotropsäure abhängig von der Zusammensetzung und dem p_H-Wert der Lösung sowie von der Konzentration der Reaktionspartner stufenweise mehrere Chelate. In den Lösungen mit Reagensüberschuß liegen folgende Chelatgleichgewichte vor:

$TiO^{2+} + 2\,H_2R^2 \rightleftarrows TiO(RH)_2^{4-} + 2\,H^+$ (Absorptionsmaximum 470 mμ), p_H 0—2;

$TiO^{2+} + 2\,H_2R^{2-} \rightleftarrows TiOR_2^{6-} + 4\,H^+$ (470 mμ), p_H 1—3,5;

$TiOR_2^{6-} + H_2R^2 \rightleftarrows TiOR_3^{10-} + 2\,H^+$ (420 mμ), p_H 3,2—7,0;

$TiOR_2^6 + 2H_2R^{2-} \rightleftarrows TiR_4^{12-} + 2\,H + H_2O$ (470 mμ), p_H 1,7—2,4.

Die beiden stabilen Chelate $TiOR_2^{6-}$ und $TiOR_3^{10-}$ können bei begrenzten Reaktionsbedingungen zur spektrophotometrischen Titanbestimmung ausgenutzt werden. Die Bestimmung bei p_H 2,9–3,2 und 467 mμ in Gegenwart von Ascorbinsäure ermöglicht die Titanbestimmung neben einer Zahl von fremden Ionen. Sie ist die für die Praxis geeignetste Methode.

Den Firmen E. Merck, Darmstadt und Reagencia, Kralupy, bin ich für das freundliche Überlassen der Präparate der Chromotropsäure mit herzlichem Dank verpflichtet.

Literatur

[1] Babko, A. K., u. O. J. Popova: Ž. neorg. Chim. **2**, 138 (1957); vgl. auch diese Z. **163**, 303 (1958). — [2] Brandt, W. W., u. A. E. Preiser: Analyt. Chemistry **25**, 567 (1953); vgl. diese Z. **145**, 62 (1955). — [3] Das Gupta, P. N.: J. Indian chem. Soc. **6**, 855 (1929); vgl. diese Z. **83**, 213 (1931). — [4] Endredy, A., u. F. Brugger: Z. anorg. Chem. **249**, 263 (1942). — [5] Hauser, O., u. A. Lewite: Ber. dtsch. chem. Ges. **45**, 2480 (1912). — [6] Heller, J., u. G. Schwarzenbach: Helv. chim. Acta **34**, 1876 (1951). — [7] Koch, W., u. H. Ploum: Arch. Eisenhüttenwes. **24**, 393 (1953); vgl. diese Z. **146**, 141 (1955). — [8] Koczis, E. A., u. Z. v. Sz. Nagy: diese Z. **108**, 317 (1937). — [9] König, P.: Chem. Ztg. **35**, 277 (1911); vgl. diese Z. **62**, 231 (1923). — [10] Lenher, V., u. W. G. Crawford: J. Amer. chem. Soc. **35**, 141 (1913); vgl. auch diese Z. **54**, 607 (1915). — [11] Mayer, V.: Rozbor surového železa a oceli, Praha, SNTL 1956. S. 491. — [12] Okáč, A., u. L. Sommer: Chem. Listy **47**, 659 (1953); Coll. czechoslov. chem. Commun. **19**, 477 (1954); vgl. diese Z. **143**, 52 (1954). — [13] Okáč, A., u. L. Sommer: Chem. Listy **50**, 1711 (1956); Coll. czechoslov. chem. Commun. **22**, 433 (1957); vgl. diese Z. **156**, 442 (1957). — [14] Ovenston, T. C. J., C. A. Parker u. C. G. Hatchard: Anal. chim. Acta **6**, 7 (1952); vgl. diese Z. **138**, 197 (1953). — [15] Pančenko, G. A., u. M. V. Rajeckij: Ž. prikl. Chim. **8**, 718 (1935). — [16] Pecsok, R. L., u. E. F. Maverick: J. Amer. chem. Soc. **76**, 358 (1954). [17] Rosotte, R., u. E. Jaudon: Anal. chim. Acta **6**, 149 (1952); vgl. diese Z. **138**, 220 (1953). — [18] Saarni, K., u. S. Suikkanen: diese Z. **143**, 112 (1954). — [19] Snell, F. D., u. C. T. Snell: Colorimetric Methods of Analysis, Vol. I. S. 335, London, Chapman and Hall 1936. — [20] Sommer, L.: Chem. Listy **51**, 875 (1957); vgl. diese Z. **159**, 439 (1957/58). — [21] Sommer, L.: diese Z. (im Druck). — [22] Sommer, L.: Bull. Soc. chim. France (im Druck). — [23] Sommer, L.: Chem. Listy (im Druck). — [24] Sommer, L., u. J. Konečný: noch nicht veröffentlichte Resultate. — [25] Szarvas, P., u. B. Csiszár: Acta chim. Acad. Sci. hung. **7**, 703 (1955); vgl. auch diese Z. **149**, 203 (1956). — [26] Šemjakin, F. M., u. A. Neumolotova: Ž. obšč. Chim. **5**, 491 (1935). — [27] Šnajderman, S. J.: Ž. něorg. Chim. **2**, 2122 (1957). — [28] Tananajev, N. A., u. G. A. Pančenko: Z. anorg. Chem. **150**, 163 (1926); vgl. diese Z. **69**, 245 (1926). — [29] Venkateswarlu, Ch., M. S. Das u. V. T. Athavale: Proc. Indian Acad. Sci., Sect. A. **40**, 260 (1954); vgl. diese Z. **149**, 202 (1954). — [30] Yoe, J. H., u. A. R. Armstrong: Analyt. Chemistry **19**, 100 (1947). — [31] Ziegler, M., u. O. Glemser: diese Z. **139**, 92 (1953).

Doz. Dr. Lumír Sommer, Brno, Kotlářská 2, (Tschechoslowakei)

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen

Die Trennung des Molybdäns von Vanadium durch Anionenaustauscher als Thioglykolatkomplex und die photometrische Bestimmung des Vanadiums mit Thioglykolsäure

Von
MAX ZIEGLER und WALTER RITTNER

Mit 3 Textabbildungen

(Eingegangen am 13. Juni 1958)

Nach RICHTER[5] reagieren wasserlösliche Molybdate mit Thioglykolsäure unter Ausbildung einer intensiv gelb gefärbten, in Wasser leicht löslichen Verbindung, die eine Molybdän(III)-verbindung der Dithioglykolsäure darstellen soll (siehe auch [4]). Die Intensität der Färbung erreicht nach WILL u. YOE[6] im p_H-Bereich 3—5 ihren Maximalwert, jedoch stören u. a. auch kleine Mengen Vanadium.

Das in Wasser gelöste gelbe Produkt besitzt, wie in nachstehender Untersuchung gezeigt wird, noch substituierbaren Wasserstoff, denn es ist durch Anionenaustauscher sorbierbar. Diese Sorption erfolgt sehr intensiv und mit genügender Sorptionsgeschwindigkeit im p_H-Bereich 1—6. Zur Sorption von 20 mg Mo genügen 4 ml gequollener Austauscher Dowex I bzw. Dowex II (Korngröße 20—50 bzw. 50—100 mesh)*.

Schwach angesäuerte und daher gelb gefärbte Alkalivanadatlösungen werden durch Thioglykolsäure zu Vanadylsalz reduziert, das weiterhin mit der in der Lösung enthaltenen Thioglykolsäure eine bzw. mehrere Verbindungen liefert, die durch Dowex I oder Dowex II ebenfalls gut, jedoch nur im p_H-Bereich 2—6 sorbiert werden*.

Bei p_H-Werten unter 2 wird das Vanadium nicht sorbiert und findet sich nach dem Waschen des Austauschers quantitativ im Durchlauf.

Eine Vanadylsalzlösung, die auch durch Reduktion von Alkalivanadatlösung mit Thioglykolsäure bereitet sein kann, liefert mit mehr Thioglykolsäure eine blau gefärbte Lösung, deren Farbintensität die der ursprünglich vorliegenden Vanadylsalzlösung um das etwa 10fache übertrifft. Die Farbintensität ist, wie aus der p_H-Extinktionskurve (Abb. 1) hervorgeht, im p_H-Bereich 5—8 recht konstant. Es ist bei 620 mμ, dem Absorptionsmaximum der Rot-Absorption (siehe das Spektrum: Abb. 2), gemessen worden.

* Über weitere Anwendungen dieser Sorption wird in Kürze berichtet werden.

Die zeitliche Konstanz dieser Färbung ist gut und erstreckt sich über 4 Wochen*. Die in der wäßrigen Phase vorliegende Vanadiumverbindung kann unter Zuhilfenahme von substituierten Ammoniumsalzen bzw. Phosphonium- oder Arsoniumsalzen als Extraktionsvermittlern mit den verschiedensten organischen Lösungsmitteln extrahiert werden*. Die Farbintensität der Vanadylsalz-Thioglykolsäurereaktion folgt in wäßrigem Medium streng dem Lambert-Beerschen Gesetz (siehe die Eichkurve Abb. 3, die nach der angegebenen Arbeitsvorschrift unter Verwendung von Vanadylsulfat aufgestellt worden ist).

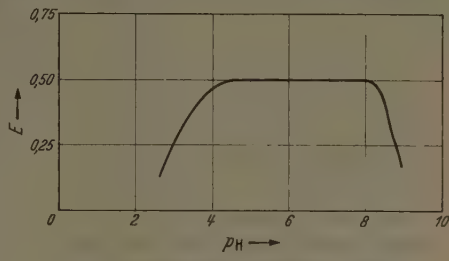


Abb. 1. Die Abhängigkeit der Extinktion vom pH-Wert

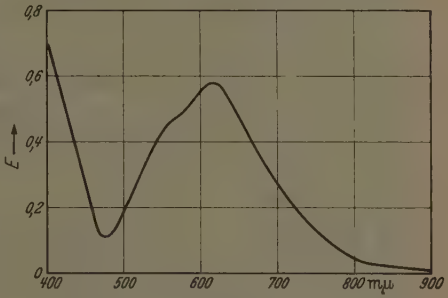


Abb. 2
Das Spektrum der Vanadyl-Thioglykolsäurereaktion

Nach der erwähnten Sorptionsmöglichkeit ergibt sich somit folgende Arbeitsweise für die Trennung Molybdän/Vanadium und die Bestimmung des letzteren:

a) Selektive Sorption von Molybdän an Dowex I bzw. Dowex II.

b) Photometrische Bestimmung des Vanadiums mit Thioglykolsäure im Durchlauf im pH-Bereich 5—8.

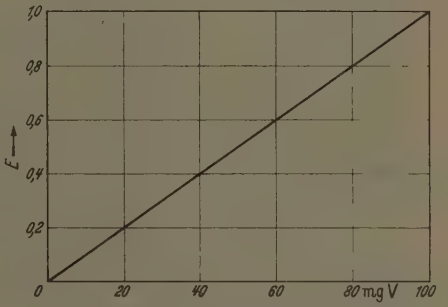


Abb. 3. Eichkurve für die Bestimmung des Vanadiums mit Thioglykolsäure

Arbeitsvorschrift

a) Die selektive Sorption des Molybdäns und seine Eluierung. Die Austauscherrohre der Normalform[2] mit einem Durchmesser des Sorptionsrohrs von 1 cm bei einer Länge von 10 bis 15 cm und mit einem Vorratsgefäß für die Lösung von 4 cm

* Über Anwendungen der photometrischen Bestimmung wird in Kürze berichtet.

Durchmesser und 6 cm Höhe werden mit mindestens 4 ml gequollenem Austauscher Dowex I bzw. Dowex II in der Sulfatform der Korngröße 50—100 mesh gefüllt. Der Austauscher wird neutral gewaschen. Die alkalische Probelösung, die das Molybdän und Vanadium als Molybdat bzw. Vanadat enthält, wird mit 10 ml 8%iger Thioglykolsäurelösung vermischt, mit 0,1 Schwefelsäure auf den p_H-Wert 1—1,5 eingestellt (Lyphan-Indicatorpapier) und auf die Säule aufgegeben. Das Molybdän wird in einer scharf begrenzten gelben Zone sorbiert, während das Vanadium den Austauscher nur oberflächlich anfärbt. Man sorbiert mit einer Laufgeschwindigkeit von 0,8 bis 1,2 ml/min. Nach erfolgter Sorption wäscht man mit 20 ml 0,1 n Schwefelsäure in mehreren Anteilen nach. Die Eluierung des Molybdäns erfolgt mit der unten angegebenen Lösung unter Einsetzen des Austauscherrohrs in ein großes Becherglas mit warmem Wasser von 40—50° C.

Die Eluierung geschieht bei voll geöffnetem Hahn mit 100—150 ml Eluierungslösung. Man wäscht mit Wasser nach. Spült man den Austauscher aus dem Rohr,

Tabelle

Nr.	mg Molybdän		mg Vanadium		Molybdän	Vanadium
	gegeben	gefunden	gegeben	gefunden	Befund in Prozenten	Befund in Prozenten
1	—	—	10,0	9,9	—	99,0
2	—	—	20,0	20,0	—	100,0
3	—	—	30,0	29,9	—	99,0
4	20,0	19,6	—	—	98,1	—
5	40,0	39,5	—	—	98,7	—
6	10,0	9,9	37,5	37,8	99,6	100,9
7	10,0	9,8	50,0	50,0	98,3	100,0
8	10,0	9,8	150,0	150,0	98,5	100,8
9	16,0	15,6	50,0	50,0	97,8	100,0
10	20,0	19,8	25,0	25,4	98,8	101,8
11	20,0	19,6	25,0	25,0	98,0	100,0
12	20,0	20,1	40,0	39,8	100,5	99,5
13	20,0	19,3	50,0	50,2	96,5	100,3
14	20,0	19,8	60,0	59,9	99,0	99,8
15	20,0	20,1	150,0	150,5	100,4	100,8
16	20,0	19,8	200,0	202,0	99,0	101,0

so kann man mit geringeren Mengen Eluierungsflüssigkeit auskommen. Die Bestimmung des Molybdäns kann nach Verkochen des Persulfats und Puffern mit Natriumacetat nach Balanescu[1] bzw. Geilmann u. Weibke[3] in bekannter Weise mit 8-Hydroxychinolin erfolgen. — *Eluierungslösung*: Konz. Ammoniak : Wasser = 1 : 7. In dieser Lösung werden 3% Ammoniumpersulfat gelöst.

b) Die photometrische Bestimmung des Vanadiums. Der Durchlauf von der Sorption des Molybdäns samt dem Waschwasser wird auf etwa 70 ml eingedampft und im Meßkolben von 100 ml Inhalt mit 10 ml 8%iger Thioglykolsäure, sowie 10 ml des unten angegebenen Puffers vermischt und auf 100 ml aufgefüllt. Die Extinktion wird bei 620 mμ gegen Wasser gemessen.

Pufferlösung (p_H 6,7): Man löst 13 g Ammoniumacetat p. a., 55 g Natriumacetat und 3 ml Eisessig in Wasser und füllt damit auf 500 ml auf.

Die Tabelle gibt für Einzelsorptionen für Vanadium einzelne Werte im p_H-Bereich 2—6, wobei das Vanadium mit 0,1 n Schwefelsäure eluiert

und anschließend nach Zusatz von Thioglykolsäure und Pufferung, so wie beschrieben, photometrisch bestimmt worden ist. Es sind außerdem Werte für die Sorption des Molybdäns mitgeteilt, wobei die Eluierung wie beschrieben durchgeführt und das Molybdän mit 8-Hydroxychinolin gravimetrisch bestimmt worden ist.

Die Nummern 6—16 geben Werte für die Trennung des Molybdäns von Vanadium wieder. Hierbei ist so gearbeitet worden, wie in der Arbeitsvorschrift angegeben ist. Bei Trennungen wird das Molybdän durchschnittlich zu 99% bis 100% und das Vanadium durchschnittlich zu 100% wiedergefunden.

Die Einsatzmöglichkeit des Verfahrens ist z. B. gegeben für die Untersuchung von Erzen und Gesteinen, sofern diese durch Natriumcarbonat-Salpeterschmelze aufgeschlossen wurden und aus der alkalischen Lösung das Vanadat und Molybdat mit Quecksilber(I)-nitrat gefällt und zu den Oxyden verglüht wurden*.

Zusammenfassung

Die Trennung der Thioglykolsäurekomplexe des Molybdäns von dem des Vanadiums verläuft mit einer Molybdänausbeute von 99%. Das Vanadium kann im Durchlauf in bequemer Weise mittels Thioglykolsäure im p_H-Bereich 4,5—8 bei guter Genauigkeit photometriert werden.

Herrn Prof. Dr. O. Glemser, Direktor des Anorganisch-Chem.-Instituts, danken wir sehr für das stete Interesse und die Unterstützung, die er uns zuteil werden ließ.

Dem Herrn Bundesminster für Atomkernenergie und Wasserwirtschaft sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für apparative und finanzielle Hilfe.

Literatur

[1] Balanescu, G.: Ann. Chim. anal. appl. (2) **12**, 259 (1930); vgl. diese Z. **83**, 470 (1931). — [2] Djurfeldt, R., u. O. Samuelson: Acta chem. scand. **4**, 165 (1950). — [3] Geilmann, W., u. F. Weibke: Z. anorg. allg. Chem. **199**, 347 (1931); vgl. diese Z. **90**, 232 (1932). — [4] Meyer, F. O. W.: Pharm. Zentralhalle Dtschld. **89**, 3 (1950); vgl. diese Z. **132**, 131 (1951). — [5] Richter, F.: Chem. Techn. **1**, 31 (1949); vgl. diese Z. **132**, 131 (1951). — [6] Will III., F., u. J. H. Yoe: Analyt. Chemistry **25**, 1363 (1953); vgl. diese Z. **145**, 225 (1955).

Dr. M. Ziegler, Anorganisch-Chem.-Institut, Göttingen, Hospitalstraße 8—10

* Über verschiedene Anwendungen wird berichtet werden.

Contribution from Chemical Laboratories B. R. College, Agra University (India)

Studies in Bivalent Chromium Salts

Part VII*

Estimation of Bivalent Tin, Hexavalent Uranium and Pentavalent Vanadium

By

J. P. Tandon and R. C. Mehrotra

(Eingegangen am 16. Juni 1958)

Chromous sulphate has been employed for the estimation of bivalent tin, hexavalent uranium and pentavalent vanadium. In the case of tin, excess of ferric iron was added and the excess ascertained by titrating against chromous sulphate using neutral red or phenosafranine as internal indicator. The uranyl solution can be standardised by two alternative methods. In the first procedure, it was titrated directly using neutral red, phenosafranine, methyl red and p-ethoxychrysoidine as internal indicators. Alternatively the uranyl solution was reduced by an excess of chromous sulphate and the excess of the latter removed by bubbling air through the solution. The reduced uranium solution was then titrated with potassium permanganate or potassium dichromate using N-phenylanthranilic acid as indicator. Pentavalent vanadium was estimated either alone or in presence of ferric and cupric salts. Mixtures of metavanadate with potassium dichromate and sulphato-cerate were also titrated. N-phenylanthranilic acid, diphenylamine, diphenylbenzidine and diphenylamine sulphonic acid serve as internal indicators and undergo colour change at the transition point ($VO_3^- \rightarrow VO^{2+}$). Attempts were also made to study the reduction below the quadrivalent stage with the help of visual indicators, but could not be successful.

Experimental

Materials used: Ferrous ammonium sulphate, tin metal (B. D. H., A. R.), stannous chloride (M. B. Analysed), uranyl acetate (Johnson), copper sulphate, potassium dichromate (B. D. H., A. R.), ammonium metavanadate (Johnson), and ceric sulphate (B. D. H., technical) were used.

Chromous and ferric solutions were prepared as described in the earlier communications[18].

Estimation of Bivalent Tin

Druce[2] added an excess of ferric solution to stannous chloride and titrated the ferrous iron produced with dichromate, using diphenylamine as indicator. Schluttig[12] titrated bivalent tin with ferric chloride

* Part VI: cf. Z. analyt. Chem. **162**, 33 (1958).

and indigo carmine. BRINTZINGER and RODIS[1] attempted to titrate quadrivalent tin with chromous chloride potentiometrically, inspite of the slow rate of the reaction. KNECHT and HIBBERT[8] added a known volume of stannous chloride to a boiling solution of ferric chloride and titrated the excess of ferric iron against titanous chloride using potassium sulphocyanide as indicator. RUSSO and SENSI[11] titrated stannous chloride with ferric salts using methylene blue as indicator.

In the present investigation, ferric iron was reduced with stannous chloride and the unused ferric iron was found by titration with chromous sulphate using potassium sulphocyanide, neutral red or phenosafranine as indicator.

Method

50 ml of a standard ferric solution and 5 ml of concentrated hydrochloric acid were taken in a conical flask and boiled, while passing a current of carbon dioxide. Now 25 ml of stannous solution was added and the boiling continued for five minutes more. The solution was then cooled in a current of carbon dioxide and then titrated with chromous sulphate (Table 1).

Table 1. *Tin Metal*

	1	2	3	4	5	6	7
	Iron equ. of 1 ml of Cr SO_4	Vol of $CrSO_4$ required for titration	Vol of $CrSO_4$ equ. to 50 ml of ferric soln.	Vol of $CrSO_4$ used by $SnCl_2$	Iron equ. corresponding to (4)	Wt. of Sn^{2+} found out	Actual wt. of Sn^{2+} found by KIO_3 method
	g	ml	ml	ml	g	g	g
1.	0.005245	10.40	54.50	44.10	0.2313	0.2452	0.2445
2.	0.004804	20.00	59.50	39.50	0.1898	0.1998	0.1994
				Stannous Chloride			
1.	0.004804	34.10	59.50	25.40	0.1220	0.1285	0.1282
2.	0.005245	31.30	54.50	23.20	0.1217	0.1282	0.1282

Estimation of Hexavalent Uranium

EWING and WILSON[4] followed the electrometric titration of uranium with ceric sulphate. TAKENO[17] also used the same oxidising agent after reducing the uranium solution with liquid amalgams. FLATT and SOMMER[6] found potentiometrically that hexavalent uranium is reduced to the quadrivalent state by chromous chloride. MAIN[9], however, reduced uranium with stannous chloride and SIMON and PŘIPLATOVÁ[13] used zinc amalgam for its reduction and potassium ferricyanide as the oxidimetric reagent. FERNÁNDEZ CELLINI and LOPÉZ[5] reduced uranium with a column of cadmium sponge and titrated it potentiometrically with ferric sulphate at the room temperature in an inert atmosphere. In this investigation, the following procedures have been found to give excellent results.

Method I. 10 ml of uranyl acetate solution was taken in a conical flask and two drops of the indicator added. After bubbling carbon dioxide, the solution was titrated with chromous sulphate. In all cases the solution turns green at the end point. Methyl red and p-ethoxychrysoidine work as indicators even in the presence of excess sulphuric acid, whereas neutral red and phenosafranine are decolourised very soon and do not work satisfactorily. The purity of the uranium sample was confirmed by gravimetric methods (Results see Table 2).

Table 2

	1	2	3	4	5
	Iron equ. of 1 ml of $CrSO_4$	Vol of $CrSO_4$ used by 10 ml of uranium solution	Iron equ. corresponding to (2)	Wt. of uranium found	Wt. of uranium actually present
	g	ml	g	g	g
1.	0.004508	5.75	0.02592	0.05508	0.05527
2.	0.004851	5.40	0.02619	0.05565	0.05540
3.	0.004337	6.00	0.02602	0.05525	0.05540

Method II. 10 ml of uranium solution and 5—10 ml of 10 N sulphuric acid were taken in a conical flask and carbon dioxide bubbled. About 15 ml of chromous solution were then added and the current of carbon dioxide maintained for one minute more. Now in this solution air was blown for about 3 to 4 minutes, so as to oxidise the excess of Cr^{2+} ions. The U^{IV} content was now titrated with N/15 $KMnO_4$ or $K_2Cr_2O_7$ solution, using N-phenylanthranilic acid as indicator in the second case (Results see Table 3).

Table 3

	1	2	3	4	5	6
	Normality of $KMnO_4$ used (N)	Normality of $K_2Cr_2O_7$ used (N)	Vol. of oxidising agent required for titration	Vol. (ml) of oxidising agent in terms of normal solution	Wt. of uranium found	Wt. of uranium actually present
			ml		g	g
1.	0.07736	—	6.15	0.4758	0.05662	0.05651
2.	0.06900	—	6.90	0.4761	0.05666	0.05651
3.	—	0.06555	7.65	0.5015	0.05967	0.05390
4.	—	0.06555	7.20	0.4719	0.05617	0.05614

Estimation of Pentavalent Vanadium

Etheridge[3] estimated vanadium in steel. The vanadate solution was reduced with ferrous sulphate and its excess found by titration with dichromate, using ferricyanide as external indicator. Someya[15] made a selective determination of vanadium in presence of iron and chromium. He further showed that by means of Bi-amalgam, HVO_3 is reduced to VO^{2+} salt, whereas Zn-Hg or Pb-Hg reduces it to bivalent vanadium. Furman[7] used diphenylamine as indicator in the reduction of vanadic acid with ferrous sulphate and stannous chloride.

Syrokomskij and Žukova[16] titrated ferrous iron with VO_3^- solution using N-phenylanthranilic acid as indicator. They used this method for the determination of iron in technical sulphuric acid. Muraki[10] showed that vanadate is quantitatively reduced to VO_2^- by Cr^{2+} in dilute hydrochloric acid (1—2.5 N) or sulphuric acid (2.5—9 N) In the presence of iodine monochloride VO_2^+ are successfully reduced to V^{3+} in the same solution by Cr^{2+}. Singh and Singh[14], however, added excess of ferrous ethylenediamine sulphate to the oxidising agents and titrated the excess with sodium metavanadate solution using diphenylbenzidine as indicator.

In the present investigation the vanadate solution was titrated directly with the help of visual indicators.

Procedure: 10 ml of about 1% ammonium metavanadate solution and 20—25 ml of 10 N sulphuric acid were taken in a conical flask and carbon dioxide bubbled. Now about two drops of the indicator were added. In the case of N-phenylanthranilic acid and diphenylamine sulphonic acid, the violet colour changes to green, whereas in the case of other two the violet colour changes to blue at the endpoint. The purity of ammonium metavanadate sample was tested by the standard potassium permanganate method.

$$VO_4^{3-} + Cr^{2+} + 6\,H^+ = Cr^{3+} + VO^{2+} + 3\,H_2O.$$

The titrations in Table 4 were also carried out in presence of decinormal cupric and ferric solutions. There was no change in the titre values, thereby showing that the presence of ferric and cupric salts does not interfere in the above estimations.

Table 4

	1	2	3	4	5
	Iron equ. of 1 ml of $CrSO_4$	Vol of $CrSO_4$ required by 10 ml of vanadate sol.	Iron equ. corresponding to (2)	Weight of NH_4VO_3 found	Weight of NH_4VO_3 actually present
	g	ml	g	g	g
1.	0.004804	10.75	0.05164	0.1078	0.1076
2.	0.005245	9.85	0.05166	0.1080	0.1076
3.	0.005358	7.50	0.04019	0.0840	0.0845
4.	0.005358	7.55	0.04045	0.0845	0.0845
5.	0.006066	7.10	0.04307	0.09180	0.0920

Attempts were also made to study the reduction of vanadate below the tetravalent stage. Neutral red and phenosafranine were tried as indicators, but as soon as VO_3^- is reduced to the VO^{2+} state, the solution acquires a blue colour, which persists on further addition of chromous sulphate. In the absence of direct indicators, excess of chromous sulphate (more than double the volume required for the reduction of V^5 to V^4 state) was added and the excess of chromous then titrated with ferric solution using thiocyanate as indicator. But no definite end point

could be obtained as the red colour of the ferric thiocyanate complex decolourised soon. Obviously the trivalent V^{3+} salt reduces the ferric ions and, hence, the titration was not possible.

Leuco-methylene blue was also used to study the reduction below the quadrivalent state. The volume of chromous sulphate required was slightly less than double the volume, required for direct titration. The results in Table 5 were obtained, if it may be assumed that the reduction takes place to the trivalent state.

Table 5

	1	2	3	4	5
	Iron equ. of 1 ml of $CrSO_4$	Vol of $CrSO_4$ reqd. for the reduction of regenerated dye	Iron equ. corresponding to (2)	Wt. of NH_4VO_3 found	Wt. of NH_4VO_3 actually present
	g	ml	g	g	g
1.	0.006068	15.10	0.09163	0.09560	0.09990
2.	0.005822	15.50	0.09024	0.09420	0.09990
3.	0.005550	17.80	0.09879	0.1034	0.1051
4.	0.005550	17.60	0.09768	0.1020	0.1051

The low and inconsistent results show that although V^{5+} is reduced to V^{3+} state, but V^{3+} state also takes some part in the reduction of the dyestuff.

Titration of Mixtures (Vanadate + Dichromate, and Vanadate + Sulphato Cerate). It has already been shown by the authors[7] that dichromate

Table 6

	Solution used.	Vol of $CrSO_4$ required ml	Solution used	Vol of CrSO required ml
I	1. 10 ml of NH_4VO_3 2. 10 ml of $K_2Cr_2O_7$	10.60 12.60	1. 10 ml of NH_4VO_3 + 10 ml of $K_2Cr_2O_7$	23.30
	1. 10 ml of NH_4VO_3 2. 10 ml of $Ce(SO_4)_2$	10.60 7.80	1. 10 ml of NH_4VO_3 + 10 ml of $Ce(SO_4)_2$	18.50
II	1. 10 ml of NH_4VO_3 2. 10 ml of $K_2Cr_2O_7$	8.80 10.50	1. 10 ml of NH_4VO_3 + 10 ml of $K_2Cr_2O_7$	19.35
	1. 10 ml of NH_4VO_3 2. 10 ml of $Ce(SO_4)_2$	8.80 6.45	1. 10 ml of NH_4VO_3 + 10 ml of $Ce(SO_4)_2$	15.25
III	1. 10 ml of NH_4VO_3 2. 10 ml of $K_2Cr_2O_7$	7.40 8.70	1. 10 ml of NH_4VO_3 + 10 ml of $K_2Cr_2O_7$	16.10
	1. 10 ml of NH_4VO_3 2. 10 ml of $Ce(SO_4)_2$	7.40 5.40	1. 10 ml of NH_4VO_3 + 10 ml of $Ce(SO_4)_2$	12.85

and ceric sulphate can be directly titrated with chromous sulphate with the help of visual indicators. As metavanadate solution can also be titrated directly using the same indicators, above mixtures were tried and it

was found that the volume of chromous sulphate required, was the sum of the two required for titrating the constituents of the mixture, separately (as shown by data in Table 6).

Summary

The above estimations show that stannous chloride and uranyl acetate can be estimated with the help of chromous sulphate. In the case of tin, excess of ferric iron is added and its excess found by titration with chromous sulphate, using neutral red or phenosafranine as indicator. In the case of uranyl acetate chromous salt titration, the above two indicators work satisfactorily in the absence of excess of sulphuric acid, whereas methyl red and p-ethoxycrysodine give good end points even in the presence of excess acid. In the alternative procedure for estimation of uranium, chromous sulphate serves the purpose of a Jone's reductor.

Ammonium metavanadate solution can be titrated directly against chromous sulphate. N-phenylanthranilic acid, diphenylamine, diphenylbenzidine and diphenylamine sulphonic acid serve satisfactorily as internal indicators for the VO_3^- to VO^{2+} change. It has been shown that ferric and cupric salts do not interfere in the above titrations. Mixtures of vanadate and dichromate or vanadate and ceric sulphate can also be titrated in the same manner using the same indicators.

References

[1] Brintzinger, H., and F. Rodis: Z. anorg. allgem. Chem. **166**, 53 (1927); cf. Z. analyt. Chem. **76**, 290 (1929). — [2] Druce, J. G. F.: Chem. News **128**, 273 (1924); cf. Z. analyt. Chem. **67**, 218 (1925/26). — [3] Etheridge, A. T.: Analyst. **48**, 588 (1923). — [4] Ewing, D. T., and M. Wilson: J. Amer. chem. Soc. **53**, 2105 (1931); cf. Z. analyt. Chem. **93**, 382 (1933). — [5] Fernández Cellini, R., and J. Alonso López: An. Real. Soc. españ. Física Quím. Ser. B **52**, 163 (1956); cf. Z. analyt. Chem. **154**, 198 (1957). — [6] Flatt, R., and F. Sommer: Helv. chim. Acta, **27**, 1518 (1944). — [7] Furman, N. H.: Ind. Engng. Chem. **17**, 314 (1925), cf. Z. analyt. Chem. **71**, 75 (1925). — [8] Knecht, E., and E. Hibbert: Ber. dtsch. Chem. Ges. **38**, 3318 (1905); cf. Z. analyt. Chem. **45**, 631 (1906). — [9] Main, A. R.: Analyt. Chemistry **26**, 1507 (1954); cf. Z. analyt. Chem. **147**, 134 (1955). — [10] Muraki, I.: J. chem. Soc. Japan **76**, 201 (1955). — [11] Russo, C., and G. Sensi: Gazz. Chim. ital. **44**, 9 (1937). [12] Schluttig, W.: Z. analyt. Chem. **70**, 55 (1927). — [13] Simon, V., and E. Přeplatová: Chem. Listy. **50**, 907 (1956); cf. Z. analyt. Chem. **155**, 375 (1957). — [14] Singh, B., and S. Singh: Anal. chim. Acta **15**, 277 (1956); cf. Z. analyt. Chem. **156**, 125 (1957). — [15] Someya, K.: Z. anorg. allg. Chem. **138**, 291 (1924); **139**, 237 (1924); cf. Z. analyt. Chem. **66**, 281 (1925); **70**, 467 (1927). — [16] Syrokomskij. V. S., and K. N. Žukova: Zavodskaja Laborat. **11**, 373 (1945). — [17] Takeno, R.: J. chem. Soc. Japan, **55**, 196 (1934). — [18] Tandon, J. P., and R. C. Mehrotra: Z. analyt. Chem. **158**, 20 (1957); **159**, 353 (1957/58).

Dr. R. C. Mehrotra, Professor of Chemistry, Gorakhpur University, Gorakhpur (India)

Aus dem Pharmazeutisch-chemischen Institut der Med. Universität Szeged (Ungarn)

Die quantitative Oxydation von Ammoniumverbindungen und Formaldehyd mit Brom (Bromat-Bromid) in saurer Lösung

Von

D. KŐSZEGI und É. SALGÓ

Mit 1 Textabbildung

(Eingegangen am 30. Juni 1958)

In einer früheren Arbeit haben wir ein bromatometrisches Verfahren für die maßanalytische Bestimmung von Ammoniak und Ammoniumsalzen veröffentlicht[3], bei dem die Oxydation des Ammoniaks in alkalischer Lösung entsprechend der Gleichung:

$$2\,NH_3 + 3\,KOBr = 3\,KBr + N_2 + 3\,H_2O$$

vollzogen wird.

Die Hypobromitlösung bekannten Titers wird in der Lösung selbst in der Weise hergestellt, daß eine abgemessene Menge 0,1 n Kaliumbromatlösung (im Überschuß verwendet) mit Kaliumbromid durch Ansäuern umgesetzt und das freigewordene Brom mit Alkalilauge zu Hypobromit gebunden wird. Zur Vermeidung von Bromverlusten infolge Verdunstens bedient man sich einer geschlossenen Apparatur. Nach vollendeter Oxydation — die sich bei Zimmertemperatur in 15—20 min vollzieht — wird der Hypobromitüberschuß nach Ansäuern der Lösung jodometrisch zurücktitriert.

In der Folgezeit versuchten wir die bromatometrische Methode auch auf organische Ammoniumverbindungen anzuwenden. Als Analysensubstanz wählten wir zunächst das Hexamethylentetramin, da dessen Spaltungsprodukte — sowohl der Formaldehyd als auch das Ammoniak — durch Hypohalogenite oxydierbar sind.

Die ersten Versuche zeigten schon, daß das Hexamethylentetramin im Gegensatz zu anorganischen Ammoniumverbindungen durch Hypobromit bei Raumtemperatur nicht quantitativ oxydiert wird. Es wurden selbst nach einstündigem Stehen des Reaktionsgemisches nur 16,7% des vorgelegten Hexamethylentetramins gefunden.

Diese Tatsache veranlaßte uns, die Oxydation in saurer Lösung zu versuchen, wobei es möglich schien, nur die eine Komponente, nämlich den Formaldehyd zu oxydieren, das zweite Spaltprodukt, das Ammoniak aber unangegriffen zu lassen. Wie im folgenden berichtet wird, gelingt

aber nur die gemeinsame Oxydation beider Komponenten, und zwar erfolgt sie unter geeigneten Bedingungen bis zu CO_2 und N_2 und eignet sich dann zur Bestimmung von Hexamethylentetramin. Auch die Komponenten selbst, Formaldehyd und Ammonium können auf Grund der Oxydation mit Brom in saurer Lösung zu CO_2 bzw. N_2 quantitativ bestimmt werden.

Versuche

I. Bestimmung von Formaldehyd

Nach B. Grützner[2] wird Formaldehyd in salpetersaurer Lösung durch Bromsäure in der Hitze des siedenden Wasserbades zu Kohlensäure oxydiert:

1. $3\ HCHO + HBrO_3 = 3\ HCOOH + HBr$
2. $5\ HBr + HBrO_3 = 3\ Br_2 + 3\ H_2O$
3. $HCOOH + Br_2 = 2\ HBr + CO_2$.

Die Oxydation des Formaldehyds verläuft zunächst ebenso wie durch Hypohalogenit zu Ameisensäure; diese wird dann durch das in saurer Lösung freiwerdende Brom zu Kohlensäure oxydiert.

Auf diesen Oxydationsvorgang gründete Grützner sein argentometrisches Bestimmungsverfahren, indem er durch Zusatz von 0,1 n Silbernitratlösung die entstandene Bromwasserstoffsäure als Bromsilber fällte und den Silberüberschuß nach Volhard bestimmte. In diesem Fall verläuft die Oxydation des Formaldehyds nach Gleichung (1) nur bis zur Ameisensäure.

Wir versuchten zur Formaldehydbestimmung den Oxydationsvorgang, der nach Gleichung (2) und (3) bis zur Kohlensäure führt, auszunützen. Zu diesem Zweck wurde die salzsaure Formaldehydlösung in geschlossener Apparatur mit überschüssiger 0,1 n Kaliumbromatlösung bei Wasserbadhitze oxydiert und der Bromatüberschuß nach Abkühlen des Reaktionsgemisches auf Raumtemperatur jodometrisch zurücktitriert. Zur Kontrolle wurde der Formaldehydgehalt der vorgelegten Formalinlösung nach der Hypojoditmethode von Romijn[4] bestimmt. Die Versuche führten zu sehr guten Ergebnissen, die mit den nach der Kontrollmethode erhaltenen Resultaten aufs beste übereinstimmten. (Die Bromatmethode ergab 32,11; 32,09%, während nach Romijn 32,05; 32,15% CH_2O gefunden wurden.)

Die Bromatmethode ist empfindlicher als die Methode von Romijn, da für 1 Mol Formaldehyd bei der ersten Methode 4, bei der zweiten dagegen nur 2 Äquivalente Oxydationsmittel verbraucht werden.

II. Bestimmung von Hexamethylentetramin

Schon die ersten Versuche zeigten, daß es nicht möglich ist, nur das eine Spaltprodukt des Hexamethylentetramins, den Formaldehyd zu oxydieren, weil das Brom in saurer Lösung auch mit dem Ammoniak in

Tabelle 1. *Bestimmung von Hexamethylentetramin*

Nr.	Untersuchte Substanz (über konz. Schwefelsäure getrocknet)	Einwaage	Berechnete Menge an Hexamethylentetramin		ml 0,1 n $KBrO_3$-Lösung verbraucht	Gefundene Menge Hexamethylentetramin		Abweichung zwischen den berechneten und gefundenen Mengen
		g	g	%		g	%	%
1.	Hexamethylentetramin „purissimum“	0,007788	0,007788	100,00	20,02	0,007795	100,10	+ 0,10
2.	Hexamethylentetramin „purissimum“	0,007788	0,007788	100,00	19,99	0,007784	99,95	— 0,05
3.	Hexameth. tetr. 50% Natr. chlorid 50%	0,007788	0,003894	50,00	9,945	0,003872	49,725	— 0,275
4.	Hexameth. tetr. 50% Natr. chlorid 50%	0,007788	0,003894	50,00	9,96	0,003878	49,80	— 0,20

Reaktion tritt. Der Vorgang führt zu den Oxydationsprodukten CO_2 und N_2, indem für 1 Mol Hexamethylentetramin 36 Reduktionsäquivalente verbraucht werden.

$$6\,HCHO + 12\,O = 6\,CO_2 + 6\,H_2O \ldots\ldots 24\ \text{Äquivalente}$$

$$4\,NH_3 + 6\,O = 6\,H_2O + 2\,N_2 \ldots\ldots 12\ \text{Äquivalente}$$

Da das Reduktionäquivalent des Hexamethylentetramins $^1/_{36}$ des Formelgewichtes beträgt, ist das Verfahren entsprechend empfindlich. Die Methode ist als Halbmikroverfahren anzusehen, indem die Einwaage 4—8 mg beträgt. Die Resultate sind sehr gut (Tab. 1).

III. Bestimmung von Ammoniumsalzen

In den Versuchen der Tab. 2 wurde das bromatometrische Verfahren auf Ammoniumsalze angewendet. Die Versuche zeigen, daß die Ammoniumsalze in saurer Lösung auf bromatometrischem Wege quantitativ oxydierbar sind. Die Ergebnisse stimmen mit denen der Kontrollmethode (Bestimmung mit Hypobromit) gut überein.

Die Einwaage der zu untersuchenden Substanz, von Hexamethylentetramin 4—8 mg, von Formaldedyd 70—80 mg und von Ammoniumverbindungen 11—50 mg, wird in dem 500 ml-Bromierungskolben (siehe unten) aus einer Bürette mit überschüssiger 0,1 n Kaliumbromatlösung versetzt. Dann wird der Kolbenaufsatz, dessen Schliff mit möglichst weißem, viscosem Vaselin ganz dünn bestrichen ist, in den Kolbenhals

gesetzt und mittels der beiden Stahlspiralfedern an den Kolben befestigt. Nachdem man im Kolben durch Ansaugen einen Unterdruck erzeugt hat, wird der Hahntrichter mit 10 ml 2 n Salzsäure beschickt, die man durch vorsichtiges Drehen des Hahnes in den Kolben saugt, ohne Luft nachzusaugen. Hierauf werden in den Hahntrichter 10 ml 10%ige Kaliumjodidlösung und in den Kolbenkragen gleichfalls etwas von dieser Lösung gegeben. Man stellt nun den Bromierungskolben auf das siedende Wasserbad. Es entwickeln sich alsbald Bromdämpfe, von deren Auftreten ab gerechnet der Kolben 20 min auf dem Wasserbad verbleibt. Man kühlt nach dieser Zeit auf Raumtemperatur. Hierdurch entsteht im Kolben wiederum ein Unterdruck, mit dessen Hilfe die Kaliumjodidlösung aus dem Trichter in den Kolben gesaugt wird. Der Trichterhahn wird sofort geschlossen und der Kolbeninhalt durchgeschüttelt um auch die im Luftraume befindlichen Bromdämpfe mit dem Kaliumjodid in Berührung zu bringen. Das dem Bromüberschuß entsprechende freigesetzte Jod wird mit 0,1 n Natriumthiosulfatlösung titriert.

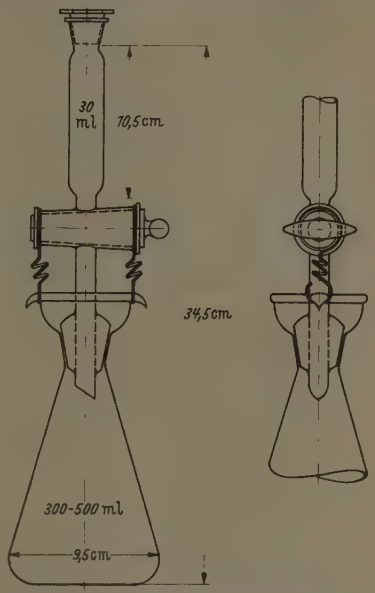


Abb. 1. Abgeänderter Schulek-Kolben

Man hat die Bestimmung einwandfrei ausgeführt, wenn die Kaliumjodidlösung im Kolbenkragen farblos geblieben und die im Trichter befindliche höchstens blaßgelb geworden ist. Bei gelblicher Farbe ist der Trichter mit etwas doppelt destilliertem Wasser nachzuspülen und die Flüssigkeit in den Kolben zu saugen. Auch zu anderen Operationen ist nur doppelt destilliertes Wasser zu verwenden, das kein Ammoniak und auch keine anderen oxydierbaren Substanzen enthält.

1 ml 0,1 n $KBrO_3$-lösung entspricht: 0,3894 mg Hexamethylentetramin
0,75 mg Formaldehyd
1,7832 mg Ammoniumchlorid
2,668 mg Ammoniumnitrat
2,202 mg Ammoniumsulfat

Bromierungskolben. Infolge Entwicklung von Bromdämpfen bildet sich ein beträchtlicher Innendruck, der den Schliffstopfen des Hahntrichters im Kolbenhals (trotz der vorher erzeugten Luftverdünnung) etwas lockern und dadurch zu Bromverlusten Anlaß geben kann. Deshalb lassen wir beim Schulek-Kolben an den Rand des Kolbenkragens zwei gegenüberstehende Glashaken anschmelzen, mit deren Hilfe der Kolbenaufsatz an beiden Seiten durch zwei kleine Spiralfedern aus Stahl an den Kolben festgedrückt werden kann (Abb. 1). So wird trotz des beträchtlichen Druckes der Bromdämpfe eine vollständige Abdichtung des Apparates erreicht.

Acidimetrische Bestimmung von Hexamethylentetramin. Base[1] hat ein acidimetrisches Verfahren der Hexamethylentetraminbestimmnng angegeben, bei dem die

Tabelle 2. *Bestimmung*

Nr.	Untersuchte Substanz	Einwaage	Berechnete Menge der Ammoniumverbindung	
		g	g	%
1.	Ammoniumchlorid (NH_4Cl) subl. (100%)	0,03566	0,03566	100,00
2.	Ammoniumchlorid (NH_4Cl) subl. (100%)	0,03566	0,03566	100,00
3.	NH_4Cl subl. 75% NaCl chem. pur. 25%	0,03566	0,026745	75,00
4.	NH_4Cl subl. 75% NaCl chem. pur. 25%	0,03566	0,026745	75,00
5.	NH_4Cl subl. 50% NaCl chem. pur. 50%	0,03566	0,01783	50,00
6.	NH_4Cl subl. 50% NaCl chem. pur. 50%	0,03566	0,01783	50,00
7.	NH_4Cl subl. 25% NaCl chem. pur. 75%	0,03566	0,008915	25,00
8.	NH_4Cl subl. 25% NaCl chem. pur. 75%	0,03566	0,008915	25,00
9.	NH_4NO_3 chem. pur. 80% NaCl chem. pur. 20%	0,05336	0,042688	80,00
10.	NH_4NO_3 chem. pur. 80% NaCl chem. pur. 20%	0,05336	0,042688	80,00
11.	NH_4NO_3 chem. pur. 50% NaCl chem. pur. 50%	0,05336	0,02668	50,00
12.	NH_4NO_3 chem. pur. 50% NaCl chem. pur. 50%	0,05336	0,02668	50,00
13.	$(NH_4)_2SO_4$ chem. pur. 100%	0,04404	0,04404	100,00
14.	$(NH_4)_2SO_4$ chem. pur. 100%	0,04404	0,04404	100,00
15.	$(NH_4)_2SO_4$ chem. pur. 25% NaCl chem. pur. 75%	0,04404	0,01101	25,00
16.	$(NH_4)_2SO_4$ chem. pur. 25% NaCl chem. pur. 75%	0,04404	0,01101	25,00

von Ammoniumsalzen

ml 0,1 n $KBrO_3$-Lösung verbraucht	Gefundene Menge der Ammoniumverbindung		Abweichung zwischen den berechneten und gefundenen Mengen	In alkalischer Lösung gefundene Werte	Abweichung zwischen den in alkalischer und saurer Lösung gefundenen Werten
	g	%	%	%	%
19,98	0,03562	99,90	— 0,10	99,75	0,15
20,005	0,035669	100,025	+ 0,025	99,80	0,22
14,99	0,026727	74,95	— 0,05		
14,97	0,026691	74,85	— 0,15		
9,96	0,01776	49,80	— 0,20	49,925	0,125
9,95	0,01774	49,75	— 0,25	50,125	0,375
4,97	0,0088615	24,85	— 0,15		
5,031	0,008970	25,155	+ 0,155		
15,98	0,0426346	79,90	— 0,10		
16,03	0,042768	80,15	+ 0,15		
10,01	0,02671	50,05	+ 0,05	49,75	0,30
9,96	0,02657	49,80	— 0,20	50,00	0,20
19,98	0,043996	99,90	— 0,10		
20,01	0,044062	100,05	+ 0,05		
4,9901	0,010988	24,9505	— 0,0495	24,95	0,0005
4,9801	0,010966	24,9005	— 0,0995	24,87	0,0305

abgewogene Substanz mit einer gemessenen Menge an 0,1 n Schwefelsäure im Überschuß versetzt und auf dem siedenden Wasserbade in Formaldehyd und Ammoniak gespalten wird. Das Ammoniak wird als Ammoniumsulfat gebunden, während der Formaldehyd entweicht. Zu seiner vollständigen Verjagung wird die Flüssigkeit so weit als möglich eingedampft, der schwefelsaure Rückstand mit Wasser versetze und die Lösung abermals eingedampft. Dies wird so oft wiederholt, bis auch die letzten Spuren des Formaldehyds verschwunden sind. Dann wird der Überschuß der Schwefelsäure mit 0,1 n Alkalilauge zurücktitriert. Die Methode gibt sehr genaue Ergebnisse, ist aber wegen des mehrmaligen Eindampfens sehr langwierig.

Eine abgekürzte Arbeitsweise betteht darin, daß man die mit überschüssiger 0,1 n Salzsäure versetzte Lösung 15 min lebhaft kocht. Auch auf diese Art soll der Formaldehyd völlig verflüchtigt werden. Nach unserer Erfahrung ist das aber nicht der Fall, denn das Reaktionsgemisch riecht nach der angegebenen Zeit des Kochens noch deutlich nach Formaldehyd. Der in der Lösung verbliebene Rest Formaldehyd verbindet sich beim Zurücktitrieren der Säure in der Nähe des Neutralpunktes mit dem Ammoniak wieder zu Hexamethylentetramin. Die Kochdauer von 15 min reicht andererseits auch zur völligen Zersetzung des ursprünglich vorhandenen Hexamethylentetramins nicht aus. Aus diesen Gründen ist die abgekürzte acidimetrische Methode, die auch von dem Ung. Arzneibuch V. angenommen worden ist, ungenau.

Wir erhielten z. B. bei der Untersuchung eines Hexamethylentetramin-Präparates mit der abgekürzten Methode 98,51—98,63% Hexamethylentetramin, während die Originalmethode von Base 99,90—99,95% und unser Verfahren 99,95 bis 100,10% ergaben (Tab. 1, S. 322).

Der „Kommentar" des schweizerischen Arzneibuches schreibt bei demselben abgekürzten acidimetrischen Verfahren das Kochen der Lösung bis zum vollständigen Ausbleiben des Formaldehydgeruches vor, unter Ergänzung des verdampfenden Wassers. Um Verluste an Salzsäure zu vermeiden, darf die Flüssigkeit nicht unter 15 ml eingeengt werden. Nach unseren Erfahrungen ist unter diesen Arbeitsbedingungen zum völligen Verjagen des Formaldehyds ein halbstündiges Kochen nötig. Bei zwei Parallelbestimmungen erhielten wir auf diese Art wesentlich bessere Resultate als nach der Vorschrift des ungarischen Arzneibuches V. Bei dem oben untersuchten Präparat ergaben sich 99,14 bzw. 99,48% Hexamethylentetramin. Schließlich sei noch erwähnt, daß das acidimetrische Äquivalentgewicht 35,05 des Hexamethylentetramins ungefähr das zehnfache des auf die bromatometrische Reaktion bezogenen Äquivalentgewichtes: 3,894 ist. Dies bedeutet, daß unser bromatometrisches Verfahren der acidimetrischen Methode an Empfindlichkeit weitaus überlegen ist.

Zusammenfassung

Für die Bestimmung von Formaldehyd, Hexamethylentetramin und anorganische Ammoniumverbindungen (vgl. Tab. 2) wird ein einfach ausführbares und sehr genaues bromatometrisches Verfahren angegeben, wobei die oxydative Zersetzung der genannten Substanzen in salzsaurer Lösung mittels 0,1 n Kaliumbromatlösung bei Wasserbadhitze vorgenommen wird. Nach vollendeter Oxydation wird der Bromatüberschuß jodometrisch zurücktitriert. Als Reaktionsgefäß dient der von uns etwas umgestaltete Bromierungskolben nach Schulek. Durch das Arbeiten im luftdicht geschlossenen Kolben werden Bromverluste vollkommen vermieden. Eine Bestimmung nimmt etwa 35 min in Anspruch.

Literatur

[1] Base: Pharmaz. Z. **52**, 851 (1907). — [2] Grützner, B.: Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. **234**, 637 (1896); vgl. diese Z. **36**, 527 (1897). — [3] Kőszegi, D., u. É. Salgó: Acta chim. Acad. Sci. hung. **7**, 333 (1955); vgl. diese Z. **154**, 282 (1957). — [4] Romijn, G.: diese Z. **36**, 18 (1897).

Prof. Dr. D. Kőszegi, Szeged, Beloiannisz-tér 9 (Ungarn)

Aus dem Institut für anorganische und analytische Chemie
der Technischen Hochschule Wien

Zur Bestimmung des Selens mit Eisen(II)-sulfat

Von

A. M. Scherhaufer

Mit 1 Textabbildung

(Eingegangen am 14. Juli 1958)

Die analytische Chemie des Selens steht weitgehend unter dem Einfluß seines Oxydations- bzw. Reduktionsverhaltens. Bedingt durch die Stellung im Periodensystem der Elemente kommt Selen vorwiegend in der vier- und sechswertigen Form vor. Als vierwertiges Selen bildet es SeO_3^{2-}-Ionen. Durch verschiedenartige Reduktionsmittel gelingt es, aus Seleniten das Selen elementar abzuscheiden und so zu bestimmen; auf diesem Verhalten beruht die weitaus überwiegende Zahl der gravimetrischen und volumetrischen Methoden. In der sechswertigen Form bildet das Selen SeO_4^{2-}-Ionen. Diese haben einerseits schon fast Peroxydcharakter, sie entwickeln mit Salzsäure erhitzt freies Chlor, anderseits bilden sie in Analogie zu den SO_4^{2-}-Ionen mit Ba^{2+} schwerlösliches Bariumselenat und können so bestimmt werden. Liegt das Selen in elementarer Form vor, so kann es leicht durch Behandlung mit Salpetersäure in selenige Säure übergeführt werden.

Die gravimetrische Bestimmung mit Eisen(II)-sulfat

Eisen(II)-sulfat scheidet aus salzsauren Selenitlösungen das Selen in elementarer Form ab; dieses fällt zunächst in der metastabilen roten Modifikation aus und geht allmählich in die stabile graue Modifikation über. In stark salzsaurer Lösung verläuft die Reduktion quantitativ und kann zur gravimetrischen Bestimmung des Selens angewendet werden[9]. Bei zu hohen Salzsäurekonzentrationen können aber Verluste durch Bildung von flüchtigem $SeCl_4$ eintreten[2,6].

Zur Ermittlung der günstigsten Fällungsbedingungen stellt man eine Reihe von Versuchen an, bei welchen eine abgemessene Na_2SeO_3-Lösung bekannten Gehaltes mit einer 0,1 n $FeSO_4$-Lösung im Überschuß versetzt wird, fügt konz. Salzsäure so

hinzu, daß die jeweiligen Probelösungen 0,5, 1,0, 1,5, 2,0, 2,5, 3,0, 3,5, 4,0, 4,5 und 5,0 molare HCl-Konzentrationen aufweisen, erhitzt auf 80° C und läßt 2 Std auf dem Wasserbad absitzen. Das gefällte Selen wird durch einen Porzellansintertiegel filtriert und — wie unten beschrieben — zur Wägung gebracht (Tab. 1).

Tabelle 1
(angewandt 79,9 mg Se)

Vers.-Nr.	Mol. HCl	gef. mg Se	gef. % Se
10—14	0,5	18,8—19,5	23,6—24,4
14—18	1,0	39,0—40,1	48,9—50,1
19—23	1,5	47,2—50,4	59,1—63,2
24—28	2,0	56,2—57,6	70,6—72,1
29—33	2,5	65,3—66,4	82,0—83,2
34—38	3,0	79,0—79,5	98,9—99,5
39—43	3,5	79,7—79,8	99,8—99,9
44—48	4,0	79,7—79,8	99,8—99,9
49—52	4,5	79,5—79,7	99,5—99,8
53—57	5,0	79,2—79,5	99,1—99,5

Wie die Versuchsergebnisse zeigen, ist die Reaktion von der HCl-Konzentration abhängig. Ist diese kleiner als 3 m, so ist das Selen nach 2 Std noch nicht vollkommen in die graue, metallische Modifikation übergeführt, was man zum Teil an der noch rötlichen Farbe der Probelösung erkennt. In 1 m Salzsäure dauert es etwa 10 Std, bis das Selen in der metallischen Modifikation vorliegt. Eine Erhöhung der HCl-Konzentration, bzw. ein Kochen der Lösung, bringt keine Verkürzung der Reaktionszeit mit sich, hingegen treten Verluste durch Bildung von flüchtigem $SeCl_4$ ein[16].

$$H_2SeO_3 + 6\,HCl \rightleftharpoons H_2[SeCl_6] + 3\,H_2O$$
$$H_2[SeCl_6] \rightleftharpoons SeCl_4 + 2\,HCl.$$

Aus diesen Befunden ergibt sich die folgende *Arbeitsvorschrift* für die Selenbestimmung.

In einem hohen Becherglase werden 25 ml der Selenitlösung mit einem Selengehalt von ungefähr 100 mg mit 50 ml 0,1 n Fe(II)-sulfatlösung und 30 ml Salzsäure (D 1,20) versetzt. Man bedeckt mit einem Uhrglas, erhitzt auf ungefähr 80° C und läßt auf dem Wasserbad stehen. Es scheidet sich nach kurzer Zeit rotes, feinverteiltes

Tabelle 2

Vers.-Nr.	angew. mg Se	gef. mg Se	Fehler mg	Fehler %	Vers.-Nr.	angew. mg Se	gef. mg Se	Fehler mg	Fehler %
80	79,9	79,8	— 0,1	— 0,12	86	32,0	31,9	— 0,1	— 0,33
81	79,9	79,7	— 0,2	— 0,25	87	32,0	32,0	± 0,0	± 0,00
82	79,9	79,8	— 0,1	— 0,12	88	32,0	31,8	— 0,2	— 0,66
83	79,9	79,9	± 0,0	± 0,00	89	95,9	95,7	— 0,2	— 0,20
84	79,9	79,7	— 0,2	— 0,25	90	95,9	95,8	— 0,1	— 0,10
85	79,9	79,9	± 0,0	± 0,00	91	95,9	95,8	— 0,1	— 0,10

Selen aus. Allmählich tritt Klärung ein; das bereits in die schwarze Modifikation übergegangene Selen setzt sich zu Boden. Nach 2 Std ist die Lösung vollkommen klar, das gesamte Selen ausgefällt. Man filtriert noch heiß durch einen Porzellansintertiegel, wäscht mit heißem Wasser, bis kein Eisen mehr nachweisbar ist, verdrängt das restliche Waschwasser mit Alkohol und trocknet im Trockenschrank bei 105° C (Tab. 2).

Die auf diese Weise erhaltenen Werte sind — wie die Beleganalysen zeigen — sehr brauchbar. Die Methode ist einfach und liefert einen grobkörnigen, gut filtrier- und waschbaren Niederschlag.

Die volumetrische Bestimmung mit Eisen(II)-sulfat

In salzsaurer Lösung reagiert Selenit mit Eisen(II) nach der Gleichung:

$$SeO_3^{2-} + 4Fe^{2+} + 6H^+ \rightleftharpoons Se + 4Fe^{3+} + 3H_2O.$$

Führt man die Reaktion in einer indifferenten Atmosphäre (am einfachsten in CO_2) durch, so wird nur die der Gleichung entsprechende Menge Fe^{2+} in Fe^{3+} übergeführt, nämlich für 1 Se^{IV} 4 Fe^{II}.

Es sollte daher nach Beendigung der Reaktion möglich sein, den Überschuß an Fe^{2+} durch Titration mit $KMnO_4$ zu bestimmen und daraus den Selengehalt zu berechnen. Tatsächlich zeigt sich aber, daß der Verbrauch an $KMnO_4$ stets höher ist als dem zweiwertigen Eisen entspricht. Bereits E. Montignie[10] und später W. C. Coleman u. C. R. McCrosky[3] geben an, daß in Gegenwart von Schwefelsäure das elementare Selen durch $KMnO_4$ zu SeO_3^{2-} oxydiert wird. Da die Titration im Beisein von Reinhardt-Zimmermann-Lösung durchgeführt werden muß, welche ja bekanntlich H_2SO_4 enthält, sind die Voraussetzungen für die Oxydation des Selens gegeben. Fügt man zu einer salzsauren Aufschlämmung von Selen Reinhardt-Zimmermann-Lösung und läßt tropfenweise 0,1 n $KMnO_4$-Lösung zufließen, so kann man einen laufenden Verbrauch der Maßflüssigkeit feststellen. Es muß das Selen daher vor der Titration aus der zu bestimmenden Lösung entfernt werden. Dies ist wegen des hohen spezifischen Gewichts des Selens einfach zu bewerkstelligen, man kann bei einiger Geschicklichkeit die gesamte Flüssigkeit abgießen und anschließend Niederschlag und Kolben gut auswaschen.

Man verfährt also zur volumetrischen Bestimmung von Selen wie folgt: In einem Erlenmeyerkolben werden 25 ml der Selenitlösung mit 30 ml Salzsäure (D 1,20) und 50 ml 0,1 n Eisen(II)-sulfatlösung versetzt. Man verdrängt die Luft aus dem Kolben durch Einleiten von CO_2, verschließt dann den Kolben mit einem Contat-Göckelschen Aufsatz[4] und hält den Inhalt 2 Std auf etwa 80° C, bis das gesamte Selen reduziert und die Lösung klar geworden ist. Nach dem Abkühlen dekantiert man die Flüssigkeit in einen zweiten Erlenmeyerkolben, aus dem man vorher durch Einleiten von CO_2 die Luft verdrängt hat, wäscht den Kolben zwei- bis dreimal mit dest. Wasser aus, versetzt mit Reinhardt-Zimmermann-Lösung und bestimmt den Fe^{II}-Überschuß durch Titration mit 0,1 n $KMnO_4$-Lösung. Vor jeder Bestimmung ist der Wirkungswert der Maßflüssigkeit festzuhalten. In Tab. 3 sind einige nach dieser Arbeitsweise erhaltenen Werte angegeben.

Tabelle 3

Vers.-Nr.	angew. mg Se	rücktitr. mit ml $KMnO_4$-Lsg.	verbr. ml $FeSO_4$-Lsg.	gef. mg Se	Fehler	
					mg	%
125	79,9	15,25	37,40	80,2	+ 0,3	+ 0,37
128	79,9	15,30	37,35	80,1	+ 0,2	+ 0,25
132	79,9	15,35	37,31	80,0	+ 0,1	+ 0,12
146	79,9	15,29	37,36	80,1	+ 0,2	+ 0,25
150	79,9	15,35	37,31	80,0	+ 0,1	+ 0,12
154	79,9	15,33	37,33	80,0	+ 0,1	+ 0,12
165	95,9	18,35	44,84	96,1	+ 0,2	+ 0,20
166	95,9	18,40	44,79	96,0	+ 0,1	+ 0,10
168	159,8	30,61	74,70	160,1	+ 0,3	+ 0,20
170	159,8	30,71	74,62	160,0	+ 0,2	+ 0,13

In allen Versuchen wurden 50 ml $FeSO_4$-Lösung vorgelegt.
10 ml $FeSO_4$-Lösung entsprachen 12,10 ml $KMnO_4$-Lösung.
1 ml $KMnO_4$-Lösung $\sim$ 2,834 mg $KMnO_4$.

Störend wirken alle Verbindungen, die den Oxydations- bzw. Reduktionsvorgang beeinflussen, oder durch ihre Eigenfarbe die Erkennung des Endpunktes der Titration erschweren.

Bestimmung von SeO_4^{2-} mit Eisen(II)-sulfat

Die meisten Reduktionsmittel, darunter auch Eisen(II)-sulfat, die SeO_3^{2-} glatt zu elementarem Selen reduzieren, sind auf SeO_4^{2-} ohne Ein-

Tabelle 4

Vers.-Nr.	angew. mg Se	gef. mg Se	Fehler		Vers.-Nr.	angew. mg Se	gef. mg Se	Fehler	
			mg	%				mg	%
171	56,2	56,0	— 0,2	— 0,3	176	112,4	112,2	— 0,2	— 0,2
172	56,2	56,1	— 0,1	— 0,2	177	112,4	112,3	— 0,1	— 0,1
173	56,2	56,1	— 0,1	— 0,2	178	112,4	112,1	— 0,3	— 0,3

Tabelle 5

Vers.-Nr.	angew. mg Se	rücktitr. mit ml $KMnO_4$-Lsg.	verbr. ml $FeSO_4$-Lsg.	gef. mg Se	Fehler	
					mg	%
179	56,2	28,55	26,35	56,3	+ 0,1	+ 0,16
181	56,2	28,53	26,36	56,4	+ 0,2	+ 0,33
182	56,2	28,49	26,40	56,4	+ 0,2	+ 0,33
183	56,2	28,57	26,33	56,3	+ 0,1	+ 0,16
187	28,1	14,23	13,21	28,2	+ 0,1	+ 0,33
188	28,1	14,25	13,19	28,2	+ 0,1	+ 0,33
190	112,4	56,99	52,79	112,8	+ 0,4	+ 0,40
191	112,4	57,13	52,67	112,6	+ 0,2	+ 0,20
192	112,4	57,19	56,62	112,5	+ 0,1	+ 0,10

In allen Versuchen wurden 50 ml $FeSO_4$-Lösung vorgelegt.
10 ml $FeSO_4$-Lösung entsprachen 12,07 ml $KMnO_4$-Lösung.
1 ml $KMnO_4$-Lösung $\sim$ 2,834 mg $KMnO_4$.

wirkung. Man kann aber Selen(VI) mit Salzsäure leicht zu Selen(IV) reduzieren[15]: $H_2SeO_4 + 2HCl \rightarrow H_2SeO_3 + H_2O + Cl_2$. Wenn die zu reduzierende SeO_4^{2-}-Lösung $^1/_3$ ihres Volumens konz. Salzsäure enthält[7], ist die Reaktion quantitativ[12] und man kann nach erfolgter Reduktion das dem SeO_4^{2-} entsprechende SeO_3^{2-} bestimmen.

Man verfährt zweckmäßig wie folgt: 20 ml der Selenatlösung werden in einem Rundkolben mit 10 ml Salzsäure (D 1,20) unter Rückflußkühlung etwa 45 min gekocht. Man versetzt dann mit 20 ml konz. Salzsäure und 50 ml 0,1 n $FeSO_4$-Lösung und verfährt weiter wie bereits beschrieben gravimetrisch (Tab. 4) oder volumetrisch (Tab. 5).

Bestimmung von SeO_3^{2-} neben SeO_4^{2-}

Nach dem hier geschilderten Verfahren kann man in einem Gemisch von Selenit und Selenat — nach vorhergehendem Kochen mit Salzsäure — nur das Gesamtselen bestimmen. Die Bestimmung des Selenits in Gegenwart von Selenat ist nicht möglich, da bei der in salzsaurer

Tabelle 6

Vers.-Nr.		195	196	197	199	200
angew. SeO_3^{2-}-Selen mg		32,0	32,0	32,0	32,0	32,0
rücktitr. mit ml J_2-Lösung		8,50	8,53	8,51	8,50	8,55
verbr. ml $Na_2S_2O_3$-Lsg.		20,42	20,40	20,41	20,42	20,37
gef. SeO_3^{2-}-Selen mg		32,1	32,0	32,1	32,1	32,0
Fehler	mg	+ 0,1	± 0,0	+ 0,1	+ 0,1	± 0,0
	%	+ 0,3	± 0,0	+ 0,3	+ 0,3	± 0,0
angew. Gesamtselen mg		60,1	60,1	60,1	60,1	60,1
verbr. ml $FeSO_4$-Lsg.		28,19	28,14	28,17	28,17	28,15
rücktitr. ml $KMnO_4$-Lsg.		26,33	26,39	26,35	26,35	26,37
gef. Gesamtselen mg		60,3	60,2	60,2	60,2	60,2
Fehler	mg	+ 0,2	+ 0,1	+ 0,1	+ 0,1	+ 0,1
	%	+ 0,3	+ 0,2	+ 0,2	+ 0,2	+ 0,2
angew. SeO_4^{2-}-Selen mg		28,1	28,1	28,1	28,1	28,1
Aus Differenz berechnetes SeO_4^{2-}-Selen mg		28,2	28,2	28,1	28,1	28,2
Fehler	mg	+ 0,1	+ 0,1	± 0,0	± 0,0	+ 0,1
	%	+ 0,3	+ 0,3	± 0,0	± 0,0	+ 0,3

In allen Versuchen wurden 30 ml $Na_2S_2O_3$-Lösung bzw. 50 ml $FeSO_4$-Lösung vorgelegt.

20 ml $Na_2S_2O_3$-Lösung entsprachen 17,75 ml Jodlösung
1 ml $Na_2S_2O_3$-Lösung $\sim$ 19,747 mg $Na_2S_2O_3$
10 ml $FeSO_4$-Lösung entsprachen 12,07 ml $KMnO_4$-Lösung
1 ml $KMnO_4$-Lösung $\sim$ 2.834 mg $KMnO_4$

Lösung durchgeführten Reduktion auch das Selenat zu Selenit und weiter zu elementarem Selen reduziert werden würde.

Durch passende Kombination mit anderen Verfahren gelangt man aber zu brauchbaren Methoden. So z.B. kann man das Selenit nach Norris u. Fay[13] bestimmen, wobei die Gegenwart von SeO_4^{2-} nicht stört. In einer zweiten Probe bestimmt man das Gesamtselen mit $FeSO_4$ nach vorhergehender Reduktion des Selenats. Aus der Differenz berechnet man das Selenat-Selen (Tab. 6, S. 331).

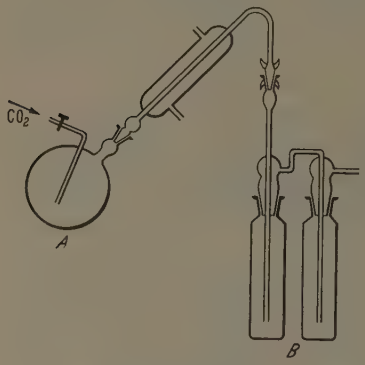


Abb. 1. Apparatur zur Bestimmung von Selenit neben Selenat

Das Verfahren von Norris u. Fay beruht auf der Umsetzung von seleniger Säure mit Thiosulfat, wobei zum Unterschied von den meisten anderen Verfahren das Selen nicht elementar abgeschieden wird.

$$H_2SeO_3 + 4\ Na_2S_2O_3 + 4\ HCl = Na_2S_4SeO_6 + Na_2S_4O_6 + 4\ NaCl + 3\ H_2O$$

$$1\ Se \ldots\ldots 4\ Na_2S_2O_3 \ldots\ldots 4\ J$$

Die Selenitlösung wird auf 200 ml mit dest. Wasser verdünnt, mit Salzsäure angesäuert, auf 0—5° C abgekühlt und mit einem geringen Überschuß an Natriumthiosulfatlösung versetzt. Es wird sofort mit Jodlösung zurücktitriert. Die Methode ist schnell durchführbar und gibt genaue Resultate[12,14].

Bei Verwendung der in Abb. 1 wiedergegebenen Apparatur[5] kann man die Bestimmung SeO_3^{2-}/SeO_4^{2-} in einer einzigen Probe durchführen.

Eine abgemessene Menge der zu untersuchenden Lösung wird in den Kolben *A* eingetragen, $^1/_3$ des Volumens an konz. Salzsäure hinzugefügt und unter Einleiten von CO_2 etwa 45 min unter Rückflußkühlung gekocht. Das entstehende Chlor wird durch den CO_2-Strom in die Vorlage *B* mit KJ-Lösung getrieben, wo sich eine aliquote Menge an Jod ausscheidet, die mit 0,1 n $Na_2S_2O_3$-Lösung bestimmt wird. Aus der Relation

$$1\ Se \ldots\ldots 2\ Cl \ldots\ldots 2\ J \ldots\ldots 2\ Na_2S_2O_3$$

kann man den Gehalt an Selenatselen berechnen. In der verbliebenen Lösung bestimmt man durch Reduktion mit $FeSO_4$ das Gesamtselen. Aus der Differenz ergibt sich die dem SeO_3^{2-} entsprechende Menge an Selen (Tab. 7).

Trennung Selen — Tellur

Ist in der zu untersuchenden Lösung neben SeO_3^{2-} auch TeO_3^{2-} vorhanden, so stört dieses bei der gravimetrischen Selenbestimmung nicht, da TeO_3^{2-} von $FeSO_4$ nur in ganz schwach salzsaurer Lösung und in Gegenwart von H_3PO_4 reduziert wird[8]. In Tab. 8 sind die Ergebnisse einiger Versuche zusammengestellt.

Tabelle 7

Vers.-Nr.		202	205	207	208	209
angew. SeO_4^{2-}-Selen mg		56,2	56,2	56,2	56,2	56,2
verbr. ml $Na_2S_2O_3$-Lsg.		17,95	17,91	17,93	17,91	17,91
gef. SeO_4^{2-}-Selen mg		56,4	56,3	56,3	56,3	56,3
Fehler	mg	+ 0,2	+ 0,1	+ 0,1	+0,1	+ 0,1
	%	+ 0,3	+ 0,2	+ 0,2	+ 0,2	+ 0,2
angew. Gesamtselen mg		88,2	88,2	88,2	88,2	88,2
rücktitr. mit ml $KMnO_4$-Lsg.		10,40	10,37	10,37	10,43	10,40
verbr. ml $FeSO_4$-Lsg.		41,38	41,41	41,41	41,36	41,38
gef. Gesamtselen mg		88,3	88,4	88,4	88,3	88,3
Fehler	mg	+ 0,1	+ 0,2	+ 0,2	+ 0,1	+ 0,1
	%	+ 0,1	+ 0,2	+ 0,2	+ 0,1	+ 0,1
angew. SeO_3^{2-}-Selen mg		32,0	32,0	32,0	32,0	32,0
Aus Differenz berechnetes SeO_3^{2-}-Selen mg		31,9	32,1	32,1	32,0	32,0
Fehler	mg	— 0,1	+ 0,1	+ 0,1	± 0,0	± 0,0
	%	— 0,3	+ 0,3	+0,3	± 0,0	± 0,0

In allen Versuchen wurden 50 ml $FeSO_4$-Lösung vorgelegt.
1 ml ungefähr 0,1 n $Na_2S_2O_3$-Lösung ~ 19,747 mg $Na_2S_2O_3$
10 ml $FeSO_4$-Lösung entsprachen 12,07 ml $KMnO_4$-Lösung
1 ml $KMnO_4$-Lösung ~ 2,834 mg $KMnO_4$

Tabelle 8

Vers.-Nr.	angew. Te mg	angew. Se mg	gef. Se mg	Fehler	
				mg	%
214	163,3	79,9	79,7	— 0,2	— 0,2
215	163,3	79,9	79,8	— 0,1	— 0,1
218	65,3	79,9	79,7	— 0,2	— 0,2
219	65,3	79,9	79,6	— 0,3	— 0,3
220	65,3	32,0	31,8	— 0,2	— 0,6
221	65,3	32,0	31,9	— 0,1	— 0,3
223	163,3	159,8	159,6	— 0,2	— 0,1
224	163,3	159,8	159,5	— 0,3	— 0,2

Bei der volumetrischen Bestimmung hingegen muß das TeO_3^{2-} vorher abgeschieden werden, da es durch $KMnO_4$ zu TeO_4^{2-} oxydieren würde. Dazu ist besonders die Methode von Browning u. Flint[1] sehr geeignet, weil sie die Abscheidung des Tellurs vor der des Selens ermöglicht und zwar als TeO_2 und nicht in Form des leicht oxydierbaren Elements. Die zur Abscheidung des Tellurs verwendeten Reagentien stören bei der

folgenden Bestimmung des Selens nicht. Das Wesentliche bei der Bestimmung des Tellurs ist die genaue Einhaltung der Fällungsvorschriften[11].

Ein abgemessenes Volumen des salzsauren Tellurit-Selenit-Gemisches wird in der Wärme mit 10%iger KOH-Lösung tropfenweise versetzt, bis der zunächst ausfallende TeO_2-Niederschlag sich wieder gelöst hat. Nun fügt man vorsichtig 10%ige Salzsäure hinzu; das Tellur fällt beim Erreichen des Neutralisationspunktes als Dioxyd wieder aus und löst sich bei weiterer Zugabe von Salzsäure wieder auf. Man verdünnt diese ganz schwach salzsaure Lösung mit 200 ml kochendem Wasser und fällt das Tellur in Gegenwart von Methylorange mit verdünntem Ammoniak als fein kristallinen Niederschlag. Mit einigen Tropfen Essigsäure wird die Lösung wieder bis zum Farbumschlag des Indicators versetzt; man filtriert nach dem Erkalten durch einen Porzellensintertiegel und trocknet bei 105° C. Im Filtrat befindet sich das Selen. Man spült die Lösung in einen Meßkolben und bestimmt das Selen in einem aliquoten Teil nach der hier angegebenen Methode. In Tab. 9 sind die Ergebnisse zusammengestellt, die wir bei den verschiedenen Selen-Tellurkonzentrationen erhalten haben.

Tabelle 9

Vers.-Nr.	angew. Te mg	angew. Se mg	rücktitr. mit $KMnO_4$ ml	verbr. $FeSO_4$ ml	gef. Se mg	Fehler	
						mg	%
225	163,3	79,9	15,31	37,35	80,1	+ 0,2	+ 0,2
226	163,3	79,9	15,25	37,40	80,2	+ 0,3	+ 0,4
227	163,3	79,9	15,33	37,33	80,0	+ 0,1	+ 0,1
233	65,3	79,9	15,33	37,33	80,0	+ 0,1	+ 0,1
234	65,3	79,9	15,31	37,35	80,1	+ 0,2	+ 0,2
235	163,3	159,8	30,70	74,63	160,0	+ 0,2	+ 0,1
236	163,3	159,8	30,61	74,70	160,1	+ 0,3	+ 0,2
239	163,3	159,8	30,60	74,63	160,1	+ 0,3	+ 0,2

In allen Versuchen wurden 50 ml $FeSO_4$-Lösung vorgelegt.
10 ml $FeSO_4$-Lösung entsprachen 12,10 ml $KMnO_4$-Lösung
1 ml $KMnO_4$-Lösung $\sim$ 2,834 mg $KMnO_4$

Testlösungen

Zur Herstellung der Lösungen wurden Na_2SeO_3 pa. Merck und Na_2SeO_4 British Drug Houses verwendet. Die Lösungen enthielten 3,196 mg Se/1 ml, bzw. 2,810 mg Se/1 ml. Für die tellurhaltige Lösung mit 6,534 mg Te/1 ml wurde TeO_2 pa. Merck verwendet.

Zusammenfassung

Für die im Prinzip bekannte gravimetrische Bestimmungsmethode von SeO_3^{2-} und SeO_4^{2-} in salzsaurer Lösung mit $FeSO_4$ wird eine zuverlässige Vorschrift ausgearbeitet. Außerdem wird eine neue maßanalytische Bestimmungsmethode für SeO_3^{2-} und SeO_4^{2-} beschrieben. Die Nebeneinanderbestimmung von SeO_3^{2-} und SeO_4^{2-} nach diesem Verfahren gelingt mit Hilfe einer geeigneten Apparatur in einem Arbeitsgang.

Für die Bestimmung von SeO_3^{2-} in tellurhaltigen Lösungen wird eine Trennungsmöglichkeit angeführt.

Dem Institutsvorstand, Herrn Prof. Dr. Robert Strebinger, danke ich für das fördernde Interesse an dieser Arbeit.

Literatur

[1] BROWNING, P. E., u. W. R. FLINT: Amer. J. Sci. (4) **28**, 112, 117 (1909); Z. anorg. allg. Chem. **64**, 104, 110 (1909); vgl. diese Z. **50**, 517 (1911). — [2] CARTER, S. R., u. N. J. L. MEGSON: J. chem. Soc. (London) **1927**, 2025. — [3] COLEMAN, W. C., u. C. R. MCCROSKY: J. Amer. chem. Soc. **59**, 1459 (1937). — [4] CONTAT, A.: Chemiker-Ztg. **22**, 298 (1898); vgl. diese Z. **41**, 434 (1902). — GÖCKEL, H.: Z. angew. Chem. **1899**, 620; vgl. diese Z. **41**, 434 (1902). — [5] DOLIQUE, R.: Ann. Chim. anal. appl. (3) **18**, 313 (1936); vgl. diese Z. **115**, 44 (1938/39). — PAGEL, H. A., u. J. C. MIERS: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **10**, 334 (1938). — [6] GEILMANN, W., u. F. W. WRIGGE: Z. anorg. allg. Ch. **210**, 370 (1933); vgl. diese Z. **96**, 448 (1934). — [7] GOOCH, F. A., u. P. S. EVANS: Amer. J. Sci. (3) **50**, 400 (1895); Z. anorg. allg. Ch. **10**, 253 (1895). — [8] GRANE, F. D.: Amer. chem. J. **23**, 411 (1900). — FEIGL, F., u. R. SEBOTH: in F. FEIGL: Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen, Akad. Verlagsanst., 3. Aufl., 1938, S. 348. — [9] KELLER, E.: J. Amer. chem. Soc. **19**, 771 (1897). — [10] MONTIGNIE, E.: Bull. Soc. chim. France (4) **53**, 1392 (1933). — [11] MOSER, L., u. R. MIKSCH: Mh. Chem. **44**, 360 (1924); vgl. diese Z. **66**, 246 (1925). — [12] MOSER, L., u. W. PRINZ: diese Z. **57**, 277 (1918). — [13] NORRIS, J. F., u. H. FAY: Amer. chem. J. **18**, 703 (1896); vgl. diese Z. **50**, 510 (1911). — [14] NORTON, jr., J. T.: Z. anorg. allg. Chem. **20**, 221 (1899); vgl. diese Z. **50**, 511 (1911). — OCTORS, T. G.: Ing. Chimiste (Bruxelles) **24**, 57, 81 (1940). — [15] PETTERSSON, O.: diese Z. **12**, 287 (1873). — [16] PETZOLD, W.: Z. anorg. allg. Chem. **209**, 267 (1932).

Dipl.-Ing. Dr. techn. ALBIN M. SCHERHAUFER, Wien XVII (Österreich), Schrammelgasse 25

Aus dem Battelle-Institut in Frankfurt am Main

Beitrag zur Analyse polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe in den Abgasen von Dieselmotoren

Von

A. REUTER, K. O. JOHNE und J. LIEB

(Eingegangen am 18. Juli 1958)

Wir fanden bei Untersuchungen der Auspuffgase von Dieselmotoren im Auspuffruß folgende mehrkernige Aromaten:

Anthracen, Pyren, 3,4-Benzpyren, 1,12-Benzperylen, Fluoranthen, 11,12-Benzfluoranthen. Anthanthren wurde nicht mit Sicherheit nachgewiesen. Zwei weitere Substanzen ließen sich durch Anreicherung gut isolieren, die erhaltenen Mengen reichten jedoch nicht zur Identifizierung aus.

Die Analyse der polycyclischen Aromaten erfolgte analog der Bestimmung des 3,4-Benzpyrens im Dieselruß[3] mit einigen wichtigen Varianten, die nachstehend kurz besprochen werden (weitere Literatur vgl.[1,4,6,8,9]).

Ein Teilstrom der Abgase wird über ein Stauröhrchen durch einen Druckstoßminderer zu einem Schwebstoff-Filter (Material: Asbestpapier) geleitet. Bei einer Gasgeschwindigkeit von 50—100 Liter je Minute sammeln sich die Schwebstoffe

zusammen mit dem Ruß auf dem Filter an[5]. Die rußbedeckten Schwebstoff-Filter von je 500 l Abgas werden zerkleinert und mit Benzol extrahiert. Nach Filtration der Extrakte wird die Hauptmenge der Lösungsmittel abdestilliert und der Rest nach Umfüllen in ein 100 ml-Becherglas vorsichtig auf einer elektrischen Heizplatte abgedampft. Der Abdampfrückstand wird in wenig Cyclohexan (für die Chromatographie, Merck) gelöst und an der Al_2O_3-Säule (Al_2O_3-Aktivitätsstufe I, Firma Woelm, Eschwege) getrennt. Wir entwickeln mit Cyclohexan-Äthyläther (9 : 1), bis die 5. Fraktion die Säule verläßt. Um die Analysenzeit zu verkürzen, erhöhen wir anschließend allmählich die Konzentration des Äthers im Cyclohexan-Äthergemisch. Jede der erhaltenen Fraktionen, die nach ihrer Fluorescenz im UV-Licht „geschnitten" wird, muß nochmals an der Al_2O_3-Säule nachgereinigt werden.

Wir verwenden für die Auftrennung des Extraktes eines Schwebstoff-Filters etwa 5—6 g Al_2O_3. Die Höhe der Al_2O_3-Säule beträgt 15 cm, der Durchmesser 0,7 cm. Jede Säulenfraktion wird papierchromatographisch aufsteigend auf Bogen, unter Mitlaufen von Testsubstanzen, weiter getrennt (Chromatographiepapier: Schl. & Sch. Nr. 2043b „acetyliert I entsprechend 20—25% acetyliert"). Bei den meisten Fraktionen genügt eindimensionales Chromatographieren, in Einzelfällen wird zweidimensional gearbeitet. Bei uns haben sich am besten zwei Lösungsmittelsysteme bewährt, und zwar Methanol-Äther-Wasser (4 : 4 : 1) oder Methanol-Chloroform (3 : 1)[10]. Die im UV-Licht fluorescierenden Papierflecken werden mit Äther sowie Methanol eluiert und die Eluate UV-spektroskopisch ausgewertet[2].

Zur Erläuterung des Verfahrens bemerken wir noch folgendes:

a) Die von uns benutzten Schwebstoff-Filter sind Gasmaskenfilter Nr. 727a der Fa. Draeger-Werke, Lübeck. Sie enthalten ein Siliconöl als Imprägniermittel. Das Imprägniermittel stört die chromatographische Trennung nicht, obwohl es in vielen Säulenfraktionen infrarot-spektrographisch nachweisbar ist.

b) Die direkte Papierchromatographie von Extrakten, deren Komponenten in sehr verschiedenen Konzentrationen vorliegen, ist kaum möglich. Die Vortrennung an der Al_2O_3-Säule ermöglicht eine Aliquotierung der Hauptbestandteile und eine Anreicherung der Nebenbestandteile auf die für die Papierchromatographie optimalen Konzentrationen. Außerdem erleichtert die Vortrennung an der Säule die Papierchromatographie sehr, da die „einheitlichen" Säulenfraktionen jeweils nur noch wenige Komponenten enthalten.

c) Wir finden für die hier beschriebene Papierchromatographie eines Gemisches polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe als günstigen Konzentrationsbereich eine Substanzmenge von $1—2 \cdot 10^{-6}$ g je Komponente. Diese Konzentrationen werden mit Hilfe der Vortrennung angestrebt.

d) In Übereinstimmung mit Pietzsch[7] finden wir, daß die R_f-Werte der gleichen Substanz schwanken, und zwar je nach der Größe der Konzentration und damit der Papierfleckengröße. Ferner finden auch wir einen Einfluß der Eintauchtiefe des Chromatogrammpapiers im Lösungsmittel auf die R_f-Werte. Die Eintauchtiefe der Papiere und die Konzen-

tration der Analysen- und Testsubstanzen im günstigen Konzentrationsbereich sollten deshalb bei der Analyse möglichst konstant gehalten werden.

Die Untersuchungen sind im Auftrage des Herrn Bundesministers für Verkehr, Bonn am Rhein, durchgeführt worden. Wir danken für die Genehmigung zur Veröffentlichung.

Literatur

[1] Bergmann, E. D., u. F. Gruenwald: J. appl. Chem. **7**, 15 (1957). — [2] Friedel, R. A., u. M. Orchin: Ultraviolet Spectra of Aromatic Compounds, Verlag John Wiley & Sons, New York (1951); Clar, E.: Aromatische Kohlenwasserstoffe (Polycyclische Systeme). Verlag Springer (1952); Hershenson, H. M.: Ultraviolet and Visible Absorption Spectra, Acad. Press. Inc. Publ. New York (1956). — [3] Johne, K., I. Kleiss u. A. Reuter: Angew. Chem. **69**, 675 (1957); vgl. diese Z. **164**, 349 (1958). — [4] Kotin, P., H. L. Falk u. M. Thomas: A. M. A. Arch. ind. Health **11**, 113 (1955). — [5] Marterstock, R., u. A. Reuter: Erdöl u. Kohle **10**, 377 (1957). — [6] Micheel, F., u. W. Schminke: Angew. Chem. **69**, 334 (1957). — [7] Pietzsch, A.: Pharmazie **12**, 24 (1957); vgl. diese Z. **159**, 464 (1957/58). — [8] Tarbell, D. S., E. G. Brooker, A. Vanterpool, W. Conway, C. J. Claus u. T. J. Hall: J. Amer. chem. Soc. **77**, 767 (1955). — [9] Thomas, J. F., B. D. Tebbens, M. Mukai u. E. N. Sanborn: Analyt. Chemistry **29**, 1835 (1957); vgl. diese Z. **163**, 390 (1958). — Tebbens, B. D., J. F. Thomas u. M. Mukai: A. M. A. Arch. ind. Health **13**, 567 (1956). — [10] Wieland, Th., u. W. Kracht: Angew. Chem. **69**, 172 (1957); vgl. diese Z. **159**, 237 (1957/58).

Dr. A. Reuter, Battelle Institut, Frankfurt/Main, Wiesbadener Straße

---

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie

I. Allgemeine analytische Methoden, Apparate und Reagentien

Gaschromatographie. J. Janák und K. Tesařík[1] beschreiben eine verbesserte Ausführung des Gaschromatographen mit automatischer Registrierung[2]. Gemessen und registriert werden die Gasvolumina im Azotometer bei konstantem Druck. Zur Analyse werden etwa 3 ml der Gasprobe benötigt, die Analyse dauert 20—30 min. Es wird eine Genauigkeit von 1 Vol-% und besser erzielt, wie an den Beispielen der *Untersuchung von technischen Propan-Butangemischen* sowie von *Wasserstoff-Stickstoff-Methangemischen* gezeigt wird[3].

[1] Chem. Listy **51**, 2048—2054 (1957) [Tschechisch]. Inst. Naphthaforsch. u. Lab. f. Gasanal., Akad. Wiss. Brno (Brünn) (ČSR). — [2] Janák, J.: Mikrochim. Acta (Wien) **1956**, 1038; vgl. diese Z. **154**, 38 (1957). — [3] Siehe auch J. Janák und K. Tesařík: diese Z. **164**, 62 (1958). H. Kurtenacker

M. C. Simmons und L. R. Snyder[1] empfehlen ein *Gerät zur Ausführung einer 2-Stufen-Gaschromatographie* und zeigen die Überlegenheit dieser Methode gegenüber der normalen Gaschromatographie an der Analyse typischer „Platformer"-Proben, die sich aus C_5-, C_6-, C_7- und C_8-*Kohlenwasserstoffen* zusammensetzen. Das Gerät enthält zwei Trennsäulen, wovon die eine mit einer

nichtpolaren stationären Phase (Trennung der Komponenten nach dem Siedepunkt bzw. Dampfdruck), die andere mit einer polaren stationären Phase (Trennung nach der Molekülstruktur) gefüllt ist. Abb. 1 zeigt ein vereinfachtes Strömungsschema des Einlaß-, Säulen- und Auslaßteiles. Die beiden Säulen I und II können durch die Ventile *a*, *b*, *c* und *d* entweder in Serie (*b* und *d* geschlossen, *a* und *c* geöffnet) oder parallel (*a* und *c* geschlossen, *b* und *d* geöffnet) geschaltet werden. Die Druckregler *N* und *M* dienen dazu, unabhängig von der Schaltung für beide Säulen stets den gleichen Druckabfall im Leitungssystem zu haben. Bei *1* strömt das Trägergas aus dem Vorwärmer zu, bei *E* kann die Probe aufgegeben werden, *2* ist der Austritt des Systems. Der weitere Aufbau des Gerätes gleicht oder ähnelt dem eines üblichen Gaschromatographen. — *Säulen.* Die erste Säule (0,95 cm Durchmesser, 6 m Länge) wird mit Pelletex (14—18 mesh) gefüllt, das mit 1,5 Gew.-% Squalanim prägniert ist. Die stationäre Phase der zweiten Säule (5,70 m bzw. 8,10 m Länge) besteht aus Dow Corning 550 Silicon auf „Firebrick" (40 g/100 g). Die erste Säule wird im allgemeinen bei 100° C und einer Fließgeschwindigkeit des Heliums von 40 ml/min, die zweite bei 150° C mit 38—40 ml Helium je Minute betrieben. — Für diese Arbeitsbedingungen sind für 2 C_5-, 8 C_6-, 15 C_7- und 4 C_8-Kohlenwasserstoffe die Retentionszeiten in der Pelletexsäule angegeben. — *Arbeitsweise.* Die zu untersuchende Probe wird 4- bis 10fach in n-Octan verdünnt, um eine reproduzierbare Aufgabe einer kleinen Probenmenge zu ermöglichen. 0,15 ml der Lösung werden aufgegeben, wobei zunächst die Säulen parallel geschaltet sind, d. h. die aus Säule I austretenden Komponenten treten nicht in Säule II ein. Nach dem Austritt aller C_5-Kohlenwasserstoffe aus der Säule I werden beide Säulen in Serie geschaltet und die Trennung der C_6-Kohlenwasserstoffe findet in Säule II statt. Vor dem Austritt der C_7-Verbindungen werden beide Säulen wieder parallel geschaltet, und diese Komponenten verlassen ohne Auftrennung das Gerät. Bis auf die Trennung von 2-Methylpentan und 2,3-Dimethylbutan gelingt so die Auftrennung aller C_5- und C_6-Komponenten. Es wird darauf hingewiesen und in einem Bild demonstriert, daß es mit einer Mehrstufen-Chromatographie möglich ist, mit einer Probe durch Anwendung von 4 Säulen eine Auftrennung in nahezu alle vorkommenden Isomeren zu erreichen. — Quantitative Analysen werden mit Hilfe der extrapolierten Bandenhöhen vorgenommen, die durch Verlängerung der Bandenflanken bis zum Schnittpunkt gewonnen werden können. Diese Bandenhöhen sind für Methylcyclopentan, Cyclohexan und Benzol eine lineare Funktion der Konzentration im Bereich von 0—20 Vol-%. Die so gewonnenen Analysenergebnisse sind mit massenspektrometrischen verglichen.

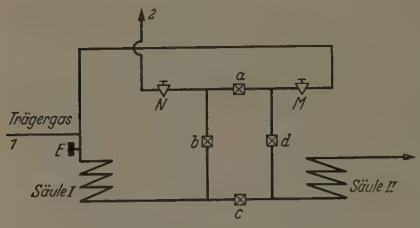


Abb. 1. Strömungsschema zur 2-Stufen-Gaschromatographie nach SIMMONS u. SNYDER

[1] Analyt. Chemistry **30**, 32—35 (1958). Shell Oil Co., Houston, Tex. (USA).

D. JENTZSCH

J. SVERAK und P. L. REISER[1] berichten über den *gaschromatographischen Nachweis geringer Mengen Äther in Äthylen.* Bei Verwendung von Dimethylsulfolan (Shell Chem. Corp. New York) als stationärer Phase [20 Gew.-% auf Sterchamol Typ C 22 (sehr poröse Ziegelsteinsorte, Sterchamolwerke, Dortmund), Korngröße 0,2—3 mm] gelingt es, noch 0,003 Vol-% Diäthyläther und 0,005 Vol-% Dimethyl-

äther nachzuweisen. Mit Hilfe von Dinonylphthalat wird für Diäthyläther die gleiche Nachweisgrenze erreicht, während nur 0,01 Vol-% Dimethyläther noch bestimmt werden können. — Die Untersuchungen wurden mit einer selbstgebauten Apparatur bei 25°C durchgeführt. Als Wärmeleitfähigkeitszellen dienten 2 Wolfram-Doppelwendeldrähte von etwa 10 Ω Widerstand. Als Trägergas bewährte sich Wasserstoff am besten, dessen Strömungsgeschwindigkeit auf etwa 1—1,4 Nml/sec eingestellt war. Die Säulenlänge (⌀ 6 mm) betrug 1400 bzw. 1500 mm. Zur qualitativen Analyse sind die entsprechenden Durchbruchsvolumina angegeben. Die quantitative Auswertung der Chromatogramme erfolgt über die Bandenfläche, die — wie Eichaufnahmen im Bereich von 0,003—1,06 Vol-% Äther zeigen — linear proportional der Ätherkonzentration ist. Eine Formel zur Berechnung der Ätherkonzentration wird angegeben. Die Genauigkeit der Methode liegt bei 10% (relativ). Bei Untersuchung technischer Äthylenproben können andere Komponenten unter Umständen die Genauigkeit der quantitativen Dimethylätherbestimmung herabsetzen.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1958**, 159—168. Österr. Stickstoffwerke A.G., Linz (Österreich). D. Jentzsch

Papierchromatographie. *Wahl der Lösungsmittelsysteme bei der papierchromatographischen Trennung organischer Verbindungen.* J. Gasparič und M. Večeřa[1] behandeln an Hand zahlreicher Beispiele aus der Literatur und aus eigenen Untersuchungen die zweckmäßige Wahl der Lösungsmittelsysteme für die papierchromatographische Trennung organischer Substanzen. Wichtigstes Bestimmungsstück sind in allen Fällen die Löslichkeiten in den jeweiligen stationären Phasen. Je nach der zu lösenden Aufgabe — Trennung von Mehrkomponentengemischen, Spurenabtrennungen, Trennung von Isomeren und Homologen, Trennung von Substitutionsprodukten — wählt man Phasen, die große oder kleinere Löslichkeitsunterschiede und dementsprechend abgestufte R_f-Werte liefern. Daneben ist bei der Wahl der Laufmittel möglichen Reaktionen der chromatographierten Substanzen — Säure-Basedissoziation, Verflüchtigung usw. — Rechnung zu tragen, z. B. durch Verwendung gepufferter oder imprägnierter Papiere, durch Phasenumkehrung, durch Überführung der Substanzen in nichtflüchtige Derivate usw. Weitere Beispiele möge man dem Original entnehmen.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1958**, 68—91. Forsch.-inst. organ. Synthesen, Pardubice-Rybitví (ČSR). H. Hartkamp

R. L. Clements[1] hat ein *Gerät zur Messung von R_f-Werten auf Papierchromatogrammen* entwickelt. Es besteht aus 2 Leisten, die rechtwinklig miteinander verbunden sind, auf der vertikalen Seite befindet sich eine Skala. Am äußeren Ende der horizontalen Leiste ist in Skalenlängen-Entfernung ein drehbarer Arm angebracht. Zur Messung wird das Chromatogramm so untergelegt, daß die obere Kante der horizontalen Leiste mit der Startlinie zusammenfällt. Man stellt den drehbaren Zeiger auf den Skalenwert 1,0 ein und markiert den Schnittpunkt des Zeigers mit der Lösungsmittelfront durch einen Reiter auf der horizontalen Leiste. Das Chromatogramm wird jetzt horizontal verschoben, bis der Startpunkt beim Reiter liegt. Alle R_f-Werte können jetzt an der Skala abgelesen werden, wenn man den Zeiger so einstellt, daß er die Flecke schneidet.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 160—161 (1958). State Univ., Columbus, Ohio (USA). D. Jentzsch

Wasserschleier-Kammer zum Besprühen von Papierchromatogrammen. E. C. Fiebig und H. Siegel[1] beschreiben eine aus Stahl gefertigte Kammer, deren Wände kontinuierlich mit Wasser bespült werden, um giftige oder gefährliche Flüssigkeits-

tröpfchen, die beim Besprühen der in die Kammer eingehängten Chromatogramme an die Wände gelangen, sofort zu verdünnen und wegzuspülen. Die Kammer ist etwa 75 cm hoch, 17,5 cm tief und 40 cm breit.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 161 (1958). Shell Development Co., Emeryville, Calif. (USA). D. JENTZSCH

Die Trennung von Stereoisomeren durch Gegenstromverteilung ist Gegenstand einer Arbeit von G. KORTÜM und A. BITTEL[1]. Nach Erörterung der prinzipiellen Unterschiede der verschiedenen Trennverfahren wird an Hand der Trennfunktionen gezeigt, daß zur Erzielung eines bestimmten Trenneffektes bei der Gegenstromverteilung wesentlich weniger Trennstufen (Gleichgewichtseinstellungen) nötig sind als bei einem chromatographischen Verfahren. Aus diesem Grunde eignet sich die Gegenstromverteilung zur Auftrennung von Stereoisomeren besser als die Chromatographie. Versuchsweise trennten die Verfasser *L-Menthol* von *D-Isomenthol*, die cis- trans- Isomere bezüglich der CH_3-OH-Gruppen darstellen. In gleicher Weise ließen sich die Strukturisomeren *Neomenthol* von *Neoisomenthol* trennen. Als Apparatur wurde die kontinuierlich arbeitende Gegenstromverteilung von E. G. SCHEIBEL[2] herangezogen. Ebenso konnten die cis- trans-Isomeren von *o-* und *m-Methylcyclohexanol* getrennt werden, wobei zur Herstellung der Ober- und Unterphase Wasser-Methanol-n-Heptan im Verhältnis 20:50:50 miteinander vermischt und absitzen gelassen werden. Bei 1,2,4,5-*Tetrabromcyclohexan* konnten von den 6 möglichen Konstellationsisomeren 2 Isomere (e e a a mit Dipolmoment 2,27 D und a a a a mit Dipolmoment 0) mit n-Heptan-Methanol-Dimethylformamid-Wasser (50:50:10:3) isoliert werden.

[1] Chemie-Ing.-Techn. **30**, 95—101 (1958). Univ. Tübingen. — [2] Chem. Engng. Progr. **44**, 681, 771 (1948). G. KAINZ

Über neue Fortschritte in der Herstellung und im Gebrauch von Ionenaustauschern berichtet D. K. HALE[1]. Im einzelnen werden abgehandelt: Austauscher mit Chelatgruppen, z. B. mit m-Phenylendiamin-tetraessigsäure[2], Austauscherpapiere und -membranen. Von den analytisch wichtigen Anwendungen wird u. a. hingewiesen auf die „gradient elution[3]" und auf die qualitativen Mikronachweise nach M. FUJIMOTO[4]. (86 Literaturzitate).

[1] Analyst **83**, 3—9 (1958). Chem. Res. Lab., Teddington (England). — [2] BLASIUS, E., u. G. OLBRICH: diese Z. **151**, 81 (1956). — [3] GRANDE, J. A., u. J. BEUKENKAMP: Analyt. Chemistry **28**, 1497 (1956) vgl. diese Z. **156**, 300 (1957). — [4] Bull. chem. Soc. Japan **29**, 600, 776, 833 (1957); **30**, 274, 278, 283 (1957); vgl. diese Z. **160**, 48 (1958). R. KLEMENT

Über die Verwendung von Anionenaustauschern zur Trennung und Bestimmung organischer Säuren gibt H. REINBOTHE[1] im ersten Teil seiner Mitteilung einen Überblick (67 Literaturzitate). Er beschreibt eine der Versuchsanordnung von J. K. PALMER[2] nachgebildete Apparatur zur Gradientelutionschromatographie, mit der er verschiedene Ionenaustauscher nach mechanischer und chemischer Vorbereitung des Harzes testet. Die Entfernung des bei der Titration der freien Säure störenden Elutionsmittels erfolgt durch Verdampfen der erhitzten Fraktionen mittels eines Luftstromes. Diese Methodik erlaubt nur die Bestimmung schwer flüchtiger organischer Säuren. Die sich in den Maxima der Elutionsdiagramme anzeigenden Säuren werden am einfachsten papierchromatographisch nachgewiesen. — In der zweiten Mitteilung wird über weitere Elutionsversuche mit Hilfe der Gradiententechnik berichtet. Die Verwendung von Dowex 1 erlaubt relativ kleine Säulen und verkürzt hierdurch die anschließende Verdampfung der störenden

Elutionssäure nicht unwesentlich. Ferner wird der Einfluß der Partikelgröße, der Länge des Austauscherbettes, der Art und Konzentration des Elutionsmittels berichtet. Verf. empfiehlt die Verwendung von Ionenaustauschern zur Vorfraktionierung von pflanzlichen Rohextrakten und zur Bestimmung der organischen Gesamtacidität.

[1] Pharmazie **12**, 732—744, 812—821 (1957). Inst. Kulturpflanzenforsch. Gatersleben, Dtsch. Akad. Wiss. — [2] Bulletin **589**, Febr. 1955. A. MÜHRDEL

Eine neue Methode zur polarographischen Analyse kleiner Mengen strömender Lösungen beschreibt V. VOJÍŘ[1]. Die Elektrolyse verläuft dabei in einem am Ende der Capillare der Quecksilbertropfelektrode frei hängenden Tropfen der zu untersuchenden Lösung (Abb. 1). Als Bezugselektrode dient die am Ende der Capillare angeordnete Drahtelektrode (*2*). Die zu untersuchende Lösung fließt aus dem Vorratsgefäß (*6*) durch die Capillare *7* in das Schlangenrohr *8*, durch das gleichzeitig ein inerter Gasstrom in der Richtung *9*→*10* geleitet wird, um die Lösung zu entlüften und mit dem Gas zu sättigen. Die Lösung tritt dann durch das Rohr *3* aus und fließt an der Außenwand der Capillare (*1*) langsam abwärts zur Indicator- und Bezugselektrode. Durch den äußeren Mantel (*4*→*5*) strömt wieder inertes Gas, das die Lösung vor der atmosphärischen Luft schützt. Die Vorrichtung kann zur Aufnahme von normalen Polarogrammen dienen, wenn nur wenig von der zu analysierenden Probe zur Verfügung steht. Außerdem eignet sich die Elektrode für Serienanalysen bei konstantem Potential, wobei die zu untersuchende Lösung durch bloßes Zutropfen rasch zwischen den Elektroden ausgetauscht wird. Die Änderungen in der Stromstärke gestatten dann etwaige zeitliche Änderungen in der Konzentration der Lösung bequem zu verfolgen.

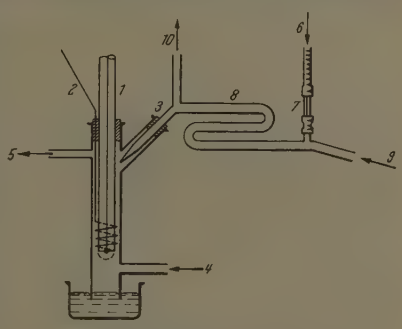


Abb. 1 Durchflußelektrode nach VOJÍŘ

[1] Chem. Listy **52**, 335—336 (1958) [Tschechisch]. Forsch.-Inst. organ. Synthes., Pardubice-Rybitví (ČSR). A. KURTENACKER

Schmelzpunktsbestimmung auf 0,1 Grad. Das Prinzip der von K. RAST[1] beschriebenen Methode besteht darin, daß der Schmelzpunkt der zu untersuchenden Substanz mit dem Schmelzpunkt einer Eichsubstanz verglichen wird. Als maßgebend wird die Differenz gegen die Eichsubstanz betrachtet. 30 leicht sehr rein herstellbare Substanzen — sämtlich vom Typus des Acetanilids — werden zu einer Fixpunktsskala (Tabelle, S. 342) zusammengestellt, welche das Gebiet von 100 bis 282° C mit 30 bis auf 0,1° C bestimmten Schmelzpunkten umfaßt, so daß man sich überall bis auf einige Grade in der Nachbarschaft eines solchen Fixpunktes befindet.

Die Schmelzpunkte der Eichsubstanzen sind korrigiert. Das Thermometer wird nur mehr als Differenzthermometer verwendet. Durch diese Anlehnung an die Skala, wodurch der Fadenfehler völlig eliminiert wird, bekommt man auf einfachste Weise korrigierte Schmelzpunkte. Die Skala ist für alle Arten von Schmelzpunktsapparaten, einschließlich der Koflerbank verwendbar (ein neuer Apparat wird beschrieben).

Tabelle. *Fixpunktsskala**

FP korr. °C	Substanz	FP korr. °C	Substanz
101,1	Acetyldiphenylamin	179,8	Benzoyl-diphenylamin
104,0	Benz-o-chloranilid	186,1	Acet-anthranilsäure
114,4	Acetanilid	192,4	Benz-p-chloranilid
121,1	Benz-2,5-dichloranilid	199,4	p-Chlorbenzanilid
127,5	Benzamid	206,1	Benzmesidid
134,2	Acet-2,5-dichloranilid	208,3	Phenyl-phthalimid
141,2	o-Chlorbenzamid	215,3	Oxalsäure-di-o-toluidid
145,7	Acet-2,4-dichloranilid	217,8	Acetmesidid
149,0	Acet-p-toluidid	228,9	Oxalsäure-di-3,4-dichloranilid
154,6	Form-2,4-dichloranilid	233,1	Malon-di-p-anisidid
158,4	Benz-p-toluidid	240,7	Oxalsäure-di-pseudocumididid
162,9	Benzanilid	252,2	Oxalsäure-di-anilid
165,6	Acet-pseudocumidid	265,4	Oxalsäure-di-p-anisidid
172,3	Benz-pseudocumidid	273,2	Oxalsäure-di-p-toluidid
176,1	m-Tolyl-phthalimid	282,3	Oxalsäure-di-2,4-dichloranilid

* Die Skala wird von der Sero-bakt. Abt. der Farbenfabriken Bayer AG., Leverkusen in Form einer Sammlung von 30 Röhrchen mit je 1 g Substanz geliefert.

In einer weiteren Mitteilung berichtet K. Rast[2] über eine Erweiterung der Fixpunktsskala bis 350°C; die neu hinzukommenden Substanzen sind meist Anilide der Terephthalsäure. Außerdem wird eine „Eisenkugelapparatur" beschrieben, die einfacher ist als die früher[1] angegebene Apparatur und bequemeres Arbeiten gestattet. Bis 350°C beträgt die Bestimmungsgenauigkeit 0,1°C. Der Apparat besteht aus einem Reagensglas von 2,9 cm Außendurchmesser, das in die Bohrung einer massiven Eisenkugel von 12 cm ⌀ eingesenkt ist. Die Füllung des Reagensglases besteht aus 25 ml einer Natrium-Kalium-Rubidiumnitratschmelze, in welche zwecks Rührung durch ein gebogenes Glasrohr Luft eingeleitet wird. Die Eisenkugel besitzt eine zweite waagrechte Bohrung von 2 cm Durchmesser, welche die Beobachtung erlaubt. In der Schmelze steckt eine Granne mit der Substanz und das innere Thermometer, das in Zehntelgrade eingeteilt ist und weder geeicht noch abgekürzt zu sein braucht, da es nur als Differenzthermometer benutzt wird; es mißt den Abstand der beiden Schmelzpunkte, von welchen einer der der nächstgelegenen Fixpunktssubstanz ist. Die Metallkugel, die durch einen Bunsenbrenner beheizt wird, dient nur als großes Wärmereservoir, das bewirkt, daß die Temperatur in der Schmelze mit jeder beliebigen Langsamkeit nachgeschleppt werden kann; die Temperatur der Schmelze steigt noch immer langsam, auch wenn die Heizung schon abgestellt ist und nun der Schmelzpunkt beobachtet wird. Die Temperatur der Kugel, die durch ein in ihrer Eisenmasse steckendes Außenthermometer gemessen wird, eilt der Temperatur der Schmelze um einige Grade voraus, so daß schließlich in der Schmelze die Schmelzpunktstemperatur passiert wird, ohne Zutun von außen. Eine weitere Bohrung in der Kugel enthält einen gläsernen Leuchtstab mit regulierbar hell brennender Taschenlampenbirne, der die Granne von rechts oben vorne her beleuchtet. Der Hintergrund ist schwarz. Eine Lupe in Fassung wird in die waagrechte Bohrung eingesetzt und erlaubt, die Granne vergrößert zu sehen. Die Granne wird in ein Halterohr eingeklebt, nämlich in eine dicke Capillare,

welche kaum weiter ist als die Granne selbst, und zwar, indem man sie befeuchtet zu etwa $^5/_6$ ihrer Länge in das Halterohr einschiebt, so daß sie unten herausragt. Zum Befeuchten nimmt man die jeweilige Badflüssigkeit; statt Salpeterschmelze kann man auch Schwefelsäure nehmen. — Das Salpeterbad ist ohne Störung von etwa 200°—350° C und darüber benützbar. Für niedrigere Temperaturen benutzt man Siliconöl (von 100—282° C) oder Schwefelsäure (von 30—230° C); die Bereiche der drei Bäder überschneiden sich also. Die 45teilige Fixpunktsskala reicht von 100—350° C, so daß also in diesem Bereich jetzt Schmelzpunkte auf 0,1° C genau bestimmt werden können, da man sich stets nur einige Grade vom nächsten Fixpunkt entfernt befindet. Die Dauer einer Einzelbestimmung ist aber wegen des langsamen Nachschlepptempos ungefähr das 3fache der Dauer einer üblichen Schmelzpunktsbestimmung im Kölbchen. Der Kostenaufwand für das Rubidiumnitrat beträgt etwa 16 DM.

[1] Chemie-Ing.-Techn. **27**, 523, 626 (1955). Farbenfabr. Bayer AG., Leverkusen. — [2] Chemie-Ing.-Techn. **29**, 277 (1957). J. Unterzaucher

Zur Kontrolle der Reinheit und der Stabilität von Dimethylformamid empfiehlt F. Oehme[1] die Messung der spezifischen Leitfähigkeit. Sorgfältig durchgeführte Destillationen haben für die spezifische Leitfähigkeit von Dimethylformamid in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen von L. R. Dawson, M. Golben, G. R. Leader und H. K. Zimmermann[2] einen Wert von $\varkappa_{25} = 1{,}67 \cdot 10^{-6}\ \Omega^{-1}\,\mathrm{cm}^{-1}$ ergeben. Die Leitfähigkeit unreiner Präparate wird im wesentlichen durch einen Gehalt an Dimethylamin erhöht. Anschließende Untersuchungen über die Stabilität haben ergeben, daß Dimethylformamid bereits bei Raumtemperatur einer langsamen Spaltung unterliegt, dabei aber ganz besonders UV-empfindlich ist. Als Spaltprodukte konnten bisher in beiden Fällen nur Dimethylamin und Formaldehyd nachgewiesen werden.

[1] Chemiker-Ztg. **82**, 33—35 (1958). Weilheim, Obb. — [2] J. electrochem. Soc. **99**, 28 (1952). K. Machner

Für die Bestimmung von Oxin, Oxinderivaten und einigen Metalloxinaten empfehlen L. Serrano-Berges und M. Herrero-Lancina[1] die potentiometrische Titration in Eisessiglösung mit Perchlorsäure. Es wird in Halbmikromaßstab mit Glas- und gesätt. Kalomelelektrode und einem p_H-Meter als Meßgerät gearbeitet. *Oxin* (I), *2-Methyloxin* (II), *5-Nitro-2-methyloxin* (III) geben befriedigende Resultate; *5,7-Dibromoxin* ist nicht bestimmbar. Das Verfahren kann zur Bestimmung von *Magnesium*, *Cadmium* und *Zink* nach Fällung in Form der Oxinate dienen. — *Ausführung.* Zur Bestimmung der Oxine löst man etwa 10 mg der Verbindungen in 10 ml Eisessig und titriert mit 0,05 m Perchlorsäurelösung in Eisessig. Die Titrationskurve von Oxin zeigt den steilsten Verlauf, die Kurven von II und III verlaufen zunehmend flacher entsprechend den schwächer basischen Eigenschaften dieser Verbindungen. — *Bestimmung von Magnesium*, *Zink* und *Cadmium.* Man fällt die Oxinate in üblicher Weise, filtriert in einen Glasfiltertiegel G 4, entfernt den Oxinüberschuß durch Waschen mit warmem Wasser (Mg-Oxinat wäscht man zunächst mit NH_3- und ammoniumsalzhaltigem warmen Wasser, dann mit kaltem reinem Wasser) und trocknet bei 130—140° C. Dann löst man die Niederschläge (einige Hundertstel g) von Cd und Mg in 8 ml 0,2 n Salzsäure, den Zn-Niederschlag in 6,5 ml 0,3 n Salzsäure, gibt in jedem Falle 2 ml n Natriumacetatlösung zu und extrahiert das Oxin durch 4 maliges Ausschütteln mit je 2 ml Chloroform. Die Extrakte werden eingedampft, die Rückstände in 10 ml Eisessig gelöst und mit 0,05 n Perchlorsäurelösung in Eisessig titriert. Für Cadmium kann auch die Arbeitsweise von

Ch. H. Hill, H. Tai, A. L. Underwood und R. A. Day jr.[2] angewendet werden, also Lösen des Cd-Oxinatniederschlages in Eisessig, Fällung des Cadmiums mit H_2S und Titration mit Perchlorsäure ohne den Niederschlag abzufiltrieren.

[1] An. Real Soc. españ. Física Quím., Ser. B, **53**, 763—766 (1957). Univ. Zaragoza (Spanien). — [2] Analyt. Chemistry **28**, 1688 (1956); vgl. diese Z. **156**, 361 (1957).

Irmgard Pfitzer

Die Verwendung von Xylenolorange als Indicator für komplexometrische Titrationen zeigen J. Kinnunen und B. Wennerstrand[1] an einer Anzahl weiterer Beispiele. Der geeignete p_H-Wert wird meist mit Ammoniumacetatlösung eingestellt, der Indicator wird als 0,2%ige wäßrige Lösung zugegeben. Die Titration kann in einigen Fällen direkt erfolgen, meist aber wird die heiße Lösung mit einem Überschuß an ÄDTA-Lösung versetzt, der mit $Th(NO_3)_4$- oder $TlCl_3$-Lösung zurücktitriert wird. Einige störende Elemente können maskiert werden, z. B. Cu mit Thioharnstoff, Ti mit Na_2HPO_4, Fe mit NH_4F.—U^{VI} wird durch Kochen mit Ascorbinsäure bei p_H 3—4 zu U^{IV} reduziert, ebenso Vanadium. Bei den Seltenen Erden, Y und Sc wird der geeignete p_H-Wert mit Urotropin eingestellt. Für die Titration von Co wird die ÄDTA-Lösung zur ammoniakalischen Probelösung gegeben, dann wird etwa 30%ige Wasserstoffperoxydlösung zugesetzt und nun erst p_H 2 eingestellt. Die wichtigsten Bedingungen für die einzelnen Elemente sind in der Tabelle zusammengestellt.

Tabelle. *Komplexometrische Titrationen mit Xylenolorange als Indicator*

Metall	p_H-Wert	Art der Titration	Störungen
Tl	4—5	direkt oder Rücktitr. mit Th	Thioharnst., Ascorbinsäure, PO_4^{3-}, F^-
In	3—4,5	direkt oder Rücktitr. mit Th od. Tl	
Ga	3—5	Rücktitr. mit Th oder Tl	
Fe^{III}	2	Rücktitr. mit Th	PO_4^{3-}, F^-, Ascorbinsäure
	4—5	Rücktitr. mit Tl	Al, Ti
Ni	3—4	Rücktitr. mit Th	Cu, Fe
	4—5	Rücktitr. mit Tl	
Co	2	Rücktitr. mit Th	
	4—5,5	Rücktitr. mit Tl	
Cu	4—5,5	Rücktitr. mit Tl	
U^{IV}	2—3	Rücktitr. mit Th	
V	2—3	Rücktitr. mit Th	
Cr	4—4,5	Rücktitr. mit Th	
Ti	4—4,5	Rücktitr. mit Tl	PO_4^{3-}, F^-
Selt. Erd., Y	4,5—6	direkt	
Sc	3—4	direkt	
Zr, Hf	2	Rücktitr. mit $Bi(NO_3)_3$ od. Th	
Al	5—6	Rücktitr. mit Zinkacetat	Ti
Sn	2,5—3,5	Rücktitr. mit Th	

Zur Bestimmung von Phosphat versetzt man die schwach saure Lösung in einem Meßkolben mit einem Überschuß an $Th(NO_3)_4$-Lösung, erhitzt zum Sieden, füllt nach dem Abkühlen zur Marke auf, filtriert und titriert den Überschuß an Thorium mit ÄDTA-Lösung zurück.

[1] Chemist-Analyst **46**, 92—93 (1957). Outokumpu Oy, Metalworks, Pori (Finnland).

G. Denk

Diacetyltoluol-3,4-dithiol (Diacetyldithiol). R. E. D. Clark[1] verwendet den Stoff in saurer Lösung als Koagulationsmittel, Katalysator und Fällungsreagens für *Schwefel* und *Metallsulfide*. So werden z. B. Sulfidniederschläge nach Zugabe von Diacetyldithiol wasserabstoßend und flocken besser aus. Bei der Schwefelwasserstoffällung von *Arsenaten* und *Molybdaten* wird durch Diacetyldithiolzugabe die Reduktionswirkung des Schwefelwasserstoffs katalytisch gefördert und die Niederschlagsbildung beschleunigt. Gibt man zu einer 0,3—0,4 n salzsauren, 0,1—1%igen *Wolframatlösung* Diacetyldithiol, so erhält man einen ziegelroten Niederschlag, der in warmer, 2n Kalilauge gelöst werden kann. Nach 5—8 min ist die Fällung vollständig; sie bleibt unvollständig bei Gegenwart von Silicat. *Kolloidaler Schwefel* läßt sich ebenfalls durch Zugabe von Diacetyldithiol leicht zum Ausflocken bringen. — Zur H_2S-Fällung von Metallionen wird die Probelösung angesäuert (sie soll 0,3—0,4n salzsauer sein) und zum Sieden erhitzt. Man gibt 1 Tropfen Diacetyllösung zu (1—5 mg des Reagenses werden in 0,5 ml 95%igem Äthanol gelöst), leitet Schwefelwasserstoff ein (es kann auch durch Zugabe von Thioacetamid gefällt werden), fügt gegen Ende der Fällung nochmals 1 Tropfen der Diacetyllösung hinzu, verkocht den Alkohol und filtriert.

[1] Analyst **83**, 103—106 (1958). Cambridgeshire Techn. College a. School Art, Cambridge (England). K. Machner

Die Abtrennung der Erdalkaligruppe im Gang der qualitativen Analyse unmittelbar nach der Silbergruppe empfiehlt L. S. Bark[1]. Im üblichen Gang der qualitativen Analyse treten häufig Erdalkaliverluste ein, die durch Adsorption an Phosphatniederschlägen, Fällung als Sulfat in der Schwefelwasserstoffgruppe und Carbonatfällung bedingt sind. Fehlerfrei kann man die Erdalkalien durch Fällung mit 4n Schwefelsäure in Gegenwart von Äthanol abtrennen. — *Ausführung.* Nach der Abscheidung der Silbergruppe wird das Volumen der Lösung auf 0,5 ml eingeengt, mit 0,25 ml 4n Schwefelsäure und 1 ml Äthanol versetzt und nach 1 min zentrifugiert. Der Niederschlag wird mit einem Gemisch aus gleichen Teilen 4n Schwefelsäure und Äthanol ausgewaschen und anschließend mit gesättigter Ammoniumacetatlösung zur Auflösung von Bleisulfat gekocht. Man zentrifugiert noch warm, mischt den Rückstand mit der 5fachen Menge Natriumcarbonat und schmelzt im Nickellöffel. Die Schmelze wird in Wasser gelöst, gekocht und zentrifugiert. Man löst den ausgewaschenen Rückstand in 4n Essigsäure und bestimmt die einzelnen Kationen nach den üblichen Methoden.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1958**, 117—119. Coll. of Technology, Derby (England). H. Zimmer

Anwendung von Fällungsaustauschreaktionen in der analytischen Chemie. L. Erdey, É. Bányai und F. Paulik[1] berichten im Anschluß an frühere Veröffentlichungen[2] über die *Ionenaustauschreaktion von Quecksilber(II)-jodat mit Chlorid, Bromid, Jodid und Cyanid*, welche wenig dissoziierende Salze bilden. Ausführlich wird der Austausch mit Chlorid besprochen, theoretisch begründet, der Umwandlungsquotient berechnet und die Methode beschrieben. Die Austauschreaktion $Hg(JO_3)_2 + 2\ Cl^- \rightleftharpoons HgCl_2 + 2\ JO_3^-$ verläuft in gewissen Konzentrationsgrenzen ohne Nebenreaktionen. In konzentrierteren Chloridlösungen entsteht außer $HgCl_2$ auch $HgCl_3^-$, weshalb die Ergebnisse zu niedrig ausfallen. In verdünnteren Lösungen bildet sich auch $HgCl^+$ und dies führt zu höheren Ergebnissen. — *Ausführung.* Die neutrale Chloridlösung wird in einem 50 ml-Meßkolben mit 5 ml 10%iger Kaliumnitratlösung und soviel Quecksilber(II)-jodatsuspension versetzt, daß ein Teil der letzteren ungelöst bleibt. Man füllt bis zur Marke, schüttelt kräftig und filtriert durch ein trockenes Filter. In einem Anteil des Filtrats wird Jodat

jodometrisch bestimmt, dabei ist das Äquivalentgewicht des Chlorids $^1/_6$ des Atomgewichts. Kaliumnitrat ist zwecks leichterer Filtration nötig. Zur Bestimmung sehr geringer Chloridmengen wird die Löslichkeit des Quecksilber(II)-jodats durch Alkoholzusatz vermindert. In 50% Alkohol enthaltender Lösung können in einem 20 ml-Meßkolben 0,2—0,5 mg Chlorid mit einem Durchschnittsfehler von $\pm$ 5% bestimmt werden. Ganz ähnlich ist die Bestimmung von Bromid, Jodid und Cyanid ausführbar.

[1] Acta chim. Acad. Sci. hung. (Budapest) **13**, 453—463 (1958). Techn. Univ., Budapest. — [2] Vgl. diese Z. **154**, 43, 44 (1957); siehe auch die zusammenfassende Mitteilung von L. Erdey u. E. Bányai: diese Z. **161**, 16 (1958). J. Plank

Eine UV-Analysenlampe wird von R. Kürner[1] beschrieben. In einem lichtdichten Gehäuse befinden sich zwei Schwarzglas-UV-Röhren für 3660 bzw. 2537 Å, 2 Glühlampen (2400° K) und eine Weißlichtlampe (4000° K), mit denen fluorescierende Proben (*Dokumente, Geldscheine, Papierchromatogramme*, aber auch Bechergläser usw.) beleuchtet werden können. Ein abgeschirmter Einblick mit einem UV-absorbierenden Glas ermöglicht streulichtfreie Betrachtung auch in nicht abgedunkelten Räumen, in die Oberplatte des Geräts kann ein Balgen mit Wechselschlitten eingesetzt werden, so daß mit einer geeigneten Kamera photographische Aufzeichnungen möglich sind. Alle Brenner können in rascher Folge gezündet werden, so daß intermittierende Beleuchtung möglich ist.

[1] Chemiker-Ztg. **81**, 683—684 (1957). G. Bergmann

Fluorimetrische Untersuchungen an einer vielseitig verwendbaren Meßanordnung werden von C. A. Parker und W. J. Barnes[1] durchgeführt. Verff. beschreiben eine Meßzelle, die sowohl in Verbindung mit Monochromatoren als auch mit Filtern benutzt werden kann. Messung der *Absorptions-* und *Fluorescenzspektren* als auch der „*Anregungsspektren*", d. h. der Fluorescenzausbeute als Funktion der Wellenlänge der zur Anregung benutzten Strahlung, ist möglich. Lichtquellen (125 W-Hg- oder H_2-Lampe), Monochromatoren (Hilger D 222/205) bzw. Filtergläser und Empfänger (Photomultiplier mit 800-Hz-Verstärker bzw. Photozelle) können leicht gegeneinander ausgetauscht werden. Am Beispiel einiger *aromatischer Aminoverbindungen (N-Phenylnaphthylamin, Diphenylamin, Carbazol)* und der Bestimmung von *Bor* als *Bor-Benzoinkomplex* (bis 0,0001 μg/ml) werden die verschiedenen Meßmethoden beschrieben und der Einfluß zahlreicher Parameter kritisch untersucht. So kann die Nachweisempfindlichkeit fluorescierender Substanzen in Gemischen mit anderem absorbierendem Material durch Bestimmung der „Anregungsspektren" erheblich verbessert werden. Innerer Filtereffekt und Photozersetzung der fluorescierenden Proben sowie Oxydation und Temperaturabhängigkeit der Quantenausbeute werden behandelt und Maßnahmen zur Vermeidung oder Korrekturverfahren zur Eliminierung der Fehler angegeben. Bezüglich der Einzelheiten muß auf die ausführliche und meßtechnisch interessante Arbeit verwiesen werden. (4 Tabellen, 8 Abb., 8 Diagramme).

[1] Analyst **82**, 606—618 (1957). Admiralty Materials Lab., Holton Heath, Poole, Dorset (England). G. Bergmann

Ein neuer Typ nichtdispersiver UR-Gasanalysengeräte wird von H. Hummel[1] beschrieben. Die Anfälligkeit der Meßergebnisse der bislang üblichen Mehrstrahlgeräte gegen Verschmutzung der Meßküvetten, Temperaturänderungen usw. läßt sich erheblich reduzieren durch Verwendung eines Einstrahlgerätes mit Wechseldruckmodulation. Die beschriebene Anordnung umfaßt Strahler (8 W) mit

Reflektor, Meßküvette mit Steinsalzfenstern (5 mm Schichtlänge, 22 mm ⌀), und pneumatischen Empfänger (Membrankondensator, 50 pF, Plattenabstand 50 bis 100 μ, Füllung mit verdünntem Meßgas). Die Modulation der Meßstrahlung erfolgt entweder durch eine an die Meßküvette angeschlossene Kolbenpumpe, die gegen zwei gleiche Strömungswiderstände in Ein- und Auslaßstutzen arbeitet, oder zweckmäßigerweise durch einen rotierenden Gasumschalter. Dieser Umschalter besteht aus einem synchron angetriebenen (6,25 Hz) Vierwegeventil, das abwechselnd die Küvette an die — z. B. durch ein Perl-Ventil — druckregulierte Meßleitung (500 mm WS) und an die Abgasleitung legt und hierdurch eine synchrone Druckmodulation erzeugt. Solange die Meßküvette kein Meßgas enthält, wird der Empfänger gleichmäßig bestrahlt, d. h., die Meßstrahlung wird nicht moduliert. Capillare Undichtigkeiten der beiden Empfängerhälften bewirken einen Druckausgleich. Tritt die zu messende Komponente in die Küvette ein, so erfolgt wegen der Modulation des Partialdrucks eine Modulation der Meßstrahlung, für die der Empfänger sensibilisiert ist. Die Modulationsamplitude ist — bei gleichem Eingangsdruck und gleicher Druckmodulation — abhängig vom Partialdruck des Meßgases, so daß die Kapazitätsänderung des Empfängers nach geeigneter Wechselspannungsverstärkung und Gleichrichtung unmittelbar die Konzentration des Meßgases angibt. Nichtlineare Verstärkerkennlinien und Lambertsches Gesetz erfordern eine Eichung des Instruments. Die Apparatur ist nur wenig empfindlich gegen Verschmutzung. Die Einführung eines Drahtes (entsprechend 1% Absorption) ergibt bei einem Meßbereich 0—2 Vol-% CO_2 in Luft keine Fehlanzeige am Nullpunkt, —1% Fehlanzeige bei Vollausschlag. Bei Doppelstrahlinstrumenten wird unter gleichen Bedingungen an beiden Meßpunkten ein Fehler von +70% gefunden. Ebenso ist die Nullpunktslage des Instruments weitgehend unempfindlich gegen Änderungen der Strahlenemission und der Umgebungstemperatur. Angaben über den Einfluß dritter Partner werden nicht berichtet.

[1] Chemie-Ing.-Techn. **29**, 776—780 (1957). Analysengerätelab. Farbwerke Hoechst AG., Frankfurt a. M. G. Bergmann

Die Wirksamkeit von Drehbandkolonnen nimmt infolge der besseren Durchmischung mit steigender Drehzahl zu. Die zunehmende Reibungswärme begrenzt jedoch die brauchbare Drehzahl nach oben. A. G. Nerheim[1] benutzt daher anstelle metallischer Drehbänder geeignet geformte Teflonbänder, die von Kohlenwasserstoffen nicht benetzt werden und nur geringe Reibungswärme entwickeln. Es werden verschiedene Bänder untersucht. Unter ihnen haben sich solche mit viereckigem Querschnitt und bogenförmig eingezogenen Flächen als die besten erwiesen, vor allem infolge der besseren Durchmischung gegenüber Bändern mit geringer Eckenzahl und des geringeren Druckabfalls gegenüber Querschnitten mit vielen Ecken (Querschnitt 0,1 cm^2). Die Wirksamkeit wird im Vergleich mit einer Metalldrehbandkolonne und einer Füllkörperkolonne (Hyper Cal) unter totalem und partiellem Rückfluß geprüft. Die optimale Drehzahl wird zu 3400 U/min gefunden, die theoretische Bodenhöhe (HETP) ergibt sich etwa zu 0,5 cm. Eine 90 cm-Kolonne (5 mm ⌀) hat bei Atmosphärendruck und unter totalem Rückfluß unter einem Durchsatz von 40 ml/Std 100 theoretische Böden, 2,4 ml Holdup und einen Druckverlust von 0,5 mm Hg. Holdup und Druckverlust ähneln denen von Metalldrehbandkolonnen, die Bodenzahl jedoch der — entsprechend höheren — von Füllkörperkolonnen.

[1] Analyt. Chemistry **29**, 1546—1548 (1957). Standard Oil Co., Whiting, Ind. (USA). G. Bergmann

Zwei Laboratoriumsapparaturen zum Arbeiten mit Flüssigkeiten beschreiben W. P. Kemp und K. W. Ponting[1]. — 1. Um zwei flüssige Phasen voneinander zu trennen, wird eine Anordnung benutzt, die aus drei konzentrischen Röhren besteht.

Durch das innere Rohr fließt das Gemisch bis etwa zur Mitte des zweiten Rohres zu. Durch dieses kann oben die leichtere Phase abfließen, während die schwere zu Boden sinkt, durch das äußere Rohr hochsteigt und dann ebenfalls seitlich abfließt (Abb. 1). — 2. Um ein konstantes Flüssigkeitsniveau einzuhalten, wird ein

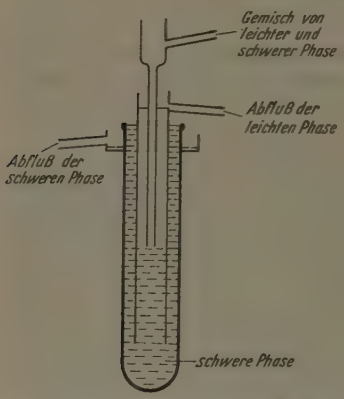


Abb. 1. Apparatur zur Trennung von zwei flüssigen Phasen nach KEMP u. PONTING

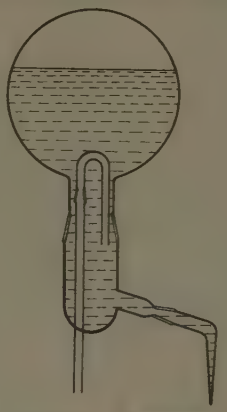


Abb. 2. Anordnung zur Einhaltung eines konstanten Flüssigkeitsniveaus nach KEMP u. PONTING

Rundkolben verwendet, in dessen nach unten gerichtetem Hals eine eingeschliffene Glaskappe sitzt, die ein seitliches Ablaufrohr hat und in die ein Glasrohr eingeschmolzen ist. Das Ausflußrohr ist in seiner Höhe verstellbar (Abb. 2).

[1] Chem. and Ind. **1957**, 1504. Thorium Ltd., Ilford, Essex (England).

G. DENK

IV. Spezielle analytische Methoden

2. Analyse von Materialien der Industrie, des Handels und der Landwirtschaft

Ein Verfahren zur Bestimmung von Kohlendioxyd in einem Gasstrom beschreiben P. E. TOREN und B. J. HEINRICH[1]. Das Gasgemisch strömt durch eine Erdalkalicarbonatsuspension, in der durch CO_2 lösliches Hydrogencarbonat gebildet wird. Dadurch ändert sich meßbar der p_H-Wert der Suspension und erreicht nach Einstellung des Gleichgewichtes einen konstanten Wert. Der CO_2-Gehalt kann einer Eichkurve entnommen werden. Die Gleichgewichtseinstellung braucht bei kleinen CO_2-Gehalten eine Stunde. Bei hohen CO_2-Gehalten wird das Gleichgewicht rascher erreicht. Man kann auf diesem Prinzip auch eine kontinuierliche Messung des CO_2-Gehaltes von Gasströmen aufbauen. — *Ausführung.* Das zu untersuchende Gas durchströmt eine Meßzelle (Abb. 3), die mit 3—5 ml Erdalkalicarbonatsuspension (siehe unten) genügend gefüllt ist, um die Elektroden zu bedecken. Die p_H-Messung erfolgt mit einem Glas-Kalomel-Elektrodensystem. Die Meßzellentemperatur ist auf $\pm$ 0,5° C konstant zu

halten. Die p_H-Werte sind linear abhängig von dem log der CO_2-Konzentration. im Bereich von 1 ppm bis 100% CO_2. Der Fehler beträgt etwa $\pm 5\%$ des gemessenen Wertes. — *Darstellung der Suspension.* 50 g Strontium- oder Calciumcarbonat werden mit 100 ml 0,1 m Strontium- oder Calciumchloridlösung oder Wasser vermischt. Nach dem Absitzen dekantiert man und wiederholt diesen Waschvorgang 5mal. Die Suspension kommt so zubereitet zur Anwendung und soll breiartige Konsistenz haben.

[1] Analyt. Chemistry **29**, 1854—1856 (1957). Phillips Petroleum Co., Bartlesville, Okla. (USA). H. Zimmer

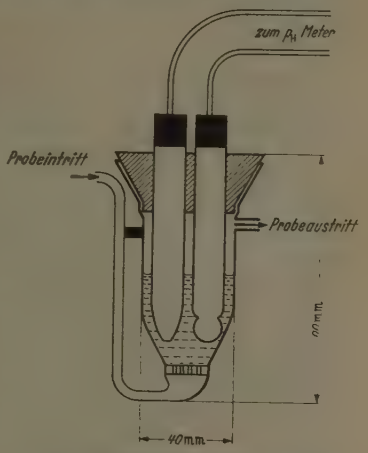


Abb. 3. Apparatur zur Bestimmung von CO_2 in einem Gasstrom nach Toren u. Heinrich

Zur Bestimmung von 3,4-Benzpyren in den Abgasen von Dieselmotoren haben K. Johne, I. Kleiss und A. Reuter[1] eine früher von Marterstock und Reuter[2] beschriebene Methode in Anlehnung an Th. Wieland und W. Kracht[3] weiterentwickelt. — *Arbeitsweise.* Die bei der Probenahme anfallenden Schwebstoff-Filter, die etwa 0,5—2 g Dieselrußniederschlag enthalten, werden wie bisher mit Benzol extrahiert und die Extrakte nach Abdestillieren der Hauptmenge Benzol auf dem Wasserbad eingedampft. Man löst die Rückstände (bis zu 300 mg), die außer den Aromaten viel ölige und phenolische Bestandteile enthalten, in wenig Cyclohexan, filtriert die Lösung zur Vorreinigung durch eine 5 cm lange Al_2O_3-Säule (Al_2O_3-Woelm, neutral, Aktivitätsstufe 1), wäscht mit Benzol und anschließend mit Äther nach, verdampft zur Trockne und löst den Rückstand in Cyclohexan. Die erhaltene Cyclohexanlösung wird auf eine 15 cm lange Al_2O_3-Säule gebracht und mit einem Gemisch aus Petroläther und Äther (10:1) so lange entwickelt, bis die das 3,4-Benzpyren enthaltende Zone etwa 15 cm lang ist. Die einzelnen Fraktionen werden dann mit Äther ausgewaschen und fraktioniert aufgefangen. Die Aufteilung der Fraktionen geschieht nach der Fluorescenzfarbe im UV-Licht (das 3,4-Benzpyren ist stets in der dritten, stark violett fluorescierenden Zone zu finden). Liegt eine größere Menge Benzolextrakt zur Analyse vor, so muß die dritte Fraktion an Al_2O_3 nachgereinigt werden. Anschließend wird die das 3,4-Benzpyren enthaltende Fraktion eingedampft und zur papierchromatographischen Trennung in Äther aufgenommen. Die Trennung gelingt am besten auf acetyliertem Papier (Schl. & Sch. 2043 b). Man entwickelt aufsteigend bei Raumtemperatur unter Verwendung von Methanol-Äther-Wasser (4:4:1) als beweglicher Phase (Laufzeit 18—20 Std). Bis zu 0,1 μg 3,4-Benzpyren ist an der Fluorescenz noch deutlich erkennbar und kann mit Hilfe von Vergleichskonzentrationsreihen gut abgeschätzt werden. Zur quantitativen Auswertung werden die im UV-Licht gekennzeichneten Flecken ausgeschnitten und zunächst durch Auskochen mit Äther und dann mit Methanol-Pyridin (10:1) extrahiert. Man verdampft den Extrakt zur Trockne, löst den Rückstand in Cyclohexan, füllt im Meßkolben zur Marke auf und mißt die Extinktion der erhaltenen Lösung bei 364 und 384 mμ. Außerdem wird empfohlen, das UV-Spektrum von 270—310 mμ aufzunehmen, da besonders einige spezifische Absorptionsbanden zwischen den genannten Wellenlängen eine gute Kontrolle der Reinheit

der gewonnenen 3,4-Benzpyren-Fraktionen ermöglichen. Nach dem beschriebenen Verfahren läßt sich bis zu 0,1 μg 3,4-Benzpyren aus 0,5—2 g Dieselruß abtrennen, einwandfrei identifizieren und quantitativ bestimmen[4].

[1] Angew. Chem. **69**, 675 (1957). Battelle-Inst., Frankfurt a. M. — [2] Erdöl u. Kohle **10**, 377 (1957). — [3] Angew. Chem. **69**, 172 (1957); vgl. diese Z. **159**, 237 (1957/58). — [4] Vgl. dazu diese Z. **164**, 335 (1958). K. Machner

Wasseruntersuchung. S. K. Čirkov[1] empfiehlt zur Fluorbestimmung im Wasser die direkte Titration mit *Thoriumnitratlösung* [0,200 g $Th(NO_3)_4$ + 70,0 ml 0,1 n Salzsäure im Liter], deren *Wirkungswert* in folgender Weise eingestellt wird: In 2 konische 100 ml-Kölbchen gibt man je 50 ml destilliertes Wasser, 1 ml gesätt. $CaCl_2$-Lösung und 1 ml Indicatorlösung [0,100 g Alizarin S + 10,0 ml 0,1 n NaOH-(oder KOH-)Lösung mit Wasser auf 100 ml aufgefüllt]. Man neutralisiert mit 0,1 n Salzsäure (Übergang von Himbeerrot in Zitronengelb) und fügt noch weitere 2,5 ml der Säure zu. Hierauf versetzt man das Kölbchen A mit 0,80 ml und das Kölbchen B mit 0,90 ml Thoriumnitratlösung (ΔV). Es bildet sich entsprechend der eingebrachten Menge Thoriumnitrat eine mehr oder weniger starke Thorium-Alizarinfärbung, die als Farbvergleich dient, aber höchstens 6—8 Std haltbar ist. Man gibt nun in ein weiteres konisches Kölbchen 48,0 ml destilliertes Wasser, 2 ml NaF-Lösung (0,020 mgF/ml) und je 1 ml $CaCl_2$- und Indicatorlösung. Die Lösung wird vorsichtig mit 0,1 n Salzsäure neutralisiert und mit weiteren 2,5 ml 0,1 n Salzsäure versetzt. Die Titration der NaF-Lösung wird vor weißem Papier ausgeführt, wobei die Thoriumnitratlösung tropfenweise unter fortwährendem Schütteln eingebracht wird. Die Titration ist beendet, wenn Farbengleichheit mit A oder B erreicht ist. Der Gesamtverbrauch an Thoriumnitratlösung (Vml) wird um ΔV vermindert, d. h. um die in der Kontrollprobe enthaltene Menge. — *Fluorbestimmung im Wasser.* Man neutralisiert 50 ml der zu untersuchenden Wasserprobe mit 0,1 n Salzsäure, gibt 2,5 ml der Säure im Überschuß zu und titriert wie beschrieben mit Thoriumnitratlösung gegen die Farbvergleichsproben. — Zusatzversuche mit 0,1 bis 0,6 mg F (als NaF) ergaben auf wenige Hundertstel mgF stimmende Resultate.

[1] Ž. anal. Chim. **12**, 762—763 (1957) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Uralische Gorkij-Univ. E. Förster

H. F. Mueller, T. E. Larson und W. J. Lennarz[1] beschreiben die *Identifizierung und Bestimmung organischer Säuren in Wasser (Fluß- und Abwasser)* durch Adsorption an Kieselgel und anschließende Elution mit verschiedenen Konzentrationen von Butanol (0—45%) in Chloroform. Ein Vergleich mit Testchromatogrammen erlaubt die Identifizierung der einzelnen Säuren (*Butter-, Propion-, Essig-, Brenztrauben-, Ameisen-, Milch-, L-Äpfel-* und *Citronensäure*), quantitative Bestimmungen werden durch Titration mit 0,02 n Natronlauge möglich. — *Arbeitweise. Probenvorbereitung.* Die Proben werden auf einen p_H-Wert von 8—9 gebracht, filtriert und 1 l auf 30 ml eingedampft. Nach dem Abkühlen wird mit Salzsäure angesäuert, ggf. zentrifugiert und die organischen Säuren nach A. C. Neish[2] mit Äther über Nacht extrahiert (5 ml/min). Darauf wird mit Natronlauge bis zum Phenolrotumschlagspunkt titriert und auf dem Dampfbad der Äther entfernt. Die wäßrige Phase wird fast zur Trockne gebracht, mit Schwefelsäure angesäuert und die Lösung auf die Säule aufgegeben. — *Chromatographische Säule.* 5 g Kieselsäure (Mallinckrodt, 100 mesh) werden von kleineren Teilen sorgfältig befreit, mit 3,5 ml 0,5 n Schwefelsäure gemischt und mit Chloroform (zuvor mit 0,5 n Schwefelsäure gesättigt) in die Säule (10 mm innerer Durchmesser) gespült. Überschüssiges Chloroform wird aus der Säule herausgedrückt. 1 ml der Probe wird auf p_H 2 angesäuert und mit 2 g trockener Kieselsäure vermischt. Das Ganze wird auf die Säule gegeben und schließlich mit Glaswolle bedeckt. Mit einem Druck von 10—12 cm Quecksilbersäule wird eine

Fließgeschwindigkeit von 3,0 ml/min erreicht. Das Eluat wird in Fraktionen von 3 ml aufgefangen, die jeweils mit 6 ml Wasser verdünnt und mit 0,02 n Natronlauge titriert werden. Die entsprechenden Lösungsmittelgemische werden aufgegeben, wenn das vorherige in die Glaswolle eingedrungen ist. Ameisen-, Fumar- und Glutarsäure können auf diese Weise nicht getrennt werden. Die Methode erlaubt die Bestimmung von weniger als 1,0 μÄqu. Säure, sie eignet sich jedoch am besten für den Bereich von 2—75 μÄqu. jeder organischen Säure. — Die Untersuchungen werden auf 5 verschiedene Flußwässer, Abwässer, Waschmittel und anaerobische Stoffwechselflüssigkeiten ausgedehnt. 4 Chromatogramme illustrieren die Trennungen.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 41—44 (1958). State Water Survey, Urbana, Ill. (USA). — [2] Nat. Res. Council Canada, annu. Rep. **46-8-3** (2nd Rev.) 15 (1952). D. Jentzsch

Die Bestimmung von Gold und Platinmetallen in affiniertem Silber und kathodischem Nickel nach dem Radioaktivierungsverfahren beschreiben O. E. Zvjagincev und A. I. Kulak[1]. In großen Zügen wird dabei wie folgt verfahren (die vielen Einzelheiten sind im Original einzusehen). Zunächst wird das Prüfstück (möglichst dünne Folien oder Hobelspäne zwecks Vermeidung der Selbstabschirmung) mit einem Strom langsamer Neutronen ($5 \cdot 10^{12}$ Neutronen cm^2/sec) 2 Tage lang bestrahlt. Dabei entstehen die Isotopen ^{198}Au, ^{193}Pt, ^{197}Pt, ^{103}Pd, ^{109}Pd, ^{192}Ir, ^{194}Ir, mit Halbwertzeiten von 13,6 Std bis 70 Tagen. Dieselbe Bestrahlung wird gleichzeitig mit den Vergleichsproben vorgenommen. Dann werden zum Prüfobjekt und zu den Standardproben je 15—20 mg Au, Pt, Pd, Ir und Cu zugegeben, wonach Probe und Standard in Königswasser gelöst werden. Hierbei scheidet sich das Silber als AgCl ab. Man überzeugt sich von der Vollständigkeit der Ag-Ausfällung durch Zusatz von 5 mg Ag, wonach wieder AgCl ausfällt. Man filtriert ab, dampft 2mal mit konz. Salzsäure ab und scheidet Au + Cu durch Behandlung mit Nitrit ab, wonach das Au in Königswasser gelöst und aus 6 n salzsaurer Lösung mit Äther extrahiert wird, während Cu ungelöst bleibt; das Gold wird mit SO_2 gefällt. Aus der Nitritlösung wird Pd 2mal mit Dimethylglyoxim gefällt und filtriert die Lösung wird mit Salpetersäure, Königswasser und konz. Salzsäure behandelt, wonach das Ir nach dem üblichen Bromatverfahren als Hydroxyd ausgefällt wird (2mal); nach Zersetzung des Bromatüberschusses wird das Pt mit Kalomel reduziert. Die Standardproben werden auf gleiche Weise bearbeitet. Dann werden die Aktivitäten der Metallniederschläge bei Standard und Prüfobjekt miteinander verglichen. Die Fehler bei diesem Verfahren betragen $\pm$ 5—20% bei Au, Pt, Pd, Ir.

[1] Ž. neorg. Chim. **2**, H. 7, 1687—1692 (1957) [Russisch]. A. v. Wilpert

Über die chelatometrische Bestimmung von Zink in Messing und Bronze sowie von Kobalt bei Gegenwart von Kupfer berichten E. Körös und Z. Remport-Horvath[1]. Zur Bestimmung von *Zink in Messing* löst man 0,1 g Probe in 5 ml 20%iger Salpetersäure, verkocht die Stickoxyde und füllt in einen 100 ml-Meßkolben mit Wasser zur Marke auf. 20 ml dieser Lösung verdünnt man mit 60—80 ml Wasser und versetzt mit 1—5 g Kaliumjodid oder Kaliumrhodanid sowie genügend Ascorbinsäure zur Reduktion des Kupfers. Man gibt 6—8 Tropfen *Xylenolorangelösung* (0,1 g in 100 ml verd. Äthanol) sowie so viel 20%ige Hexamethylentetraminlösung zu, daß eine rotviolette Farbe entsteht und titriert mit 0,05 oder 0,005 m Dinatriumäthylendiamintetraacetat-(ÄDTA-)lösung bis zum Umschlag nach Gelb. — Wenn gleichzeitig auch *Kupfer* zu bestimmen ist, gibt man keine Ascorbinsäure zu, sondern titriert das ausgeschiedene Jod in üblicher Weise mit Natriumthiosulfatlösung. Die austitrierte Lösung verdünnt man zu 100 ml und bestimmt das Zink wie oben. — Von *Bronze* löst man 0,1—0,5 g in 20%iger Salpetersäure und scheidet in bekannter Weise Zinn als Metazinnsäure und Blei als Bleisulfat ab. Die Weiterverarbeitung ist wie bei Messing. Bis zu 0,1 mg Sn, Fe und Pb stören nicht. — Zur

Bestimmung von Kobalt und Kupfer löst man 0,1—0,2 g Probe in 10 ml 20%iger Salpetersäure, verkocht die Stickoxyde und füllt in einem 100 ml-Meßkolben auf. Einen aliquoten Teil von 10 ml versetzt man mit 40—50 ml Wasser, 1—2 g Kaliumjodid und einer ausreichenden Menge Ascorbinsäure. Man gibt 5—6 Tropfen Xylenolorangelösung sowie Hexamethylentetraminlösung bis zum Farbumschlag nach Rotviolett zu und titriert anschließend das Kobalt mit ÄDTA-Lösung bis zum Umschlag nach Gelb. — Zur *Kupferbestimmung* neutralisiert man einen zweiten aliquoten Teil und titriert in üblicher Weise jodometrisch. — Nach den Beleganalysen liefert die Methode gute Ergebnisse.

[1] Chemist-Analyst **46**, 91—92 (1957). L. Eötvös Univ., Budapest (Ungarn).

H. Garschagen

Die spektralanalytische Bestimmung von Calcium, Magnesium, Kupfer, Aluminium, Eisen, Titan und Bor in Silicium von hoher Reinheit beschreiben R. R. Švangiradze und T. A. Mozgovaja[1]. Die Anregung der Spektren erfolgt im Gleichstrombogen bei einer optimalen Stromstärke von 7—10 A. Zur Erhöhung der Reproduzierbarkeit wird Graphitpulver zum Silicium zugemischt. Die Elektroden werden zwecks Reinigung von Oberflächenverunreinigungen 1 min bei 14 A im Bogen geglüht. Die Belichtungsdauer beträgt 3 min (180—190 ± 15 sec); während dieser Zeit brennt die Probe völlig aus. Die Vergleichslinienpaare bestehen aus der Linie Si 3020,0 Å und den Linien Mg 2852,1, Cu 3247,5, Al 3092,7, Fe 3020,6 und Ti 3234,5 Å. Für Ca wird das Paar Ca 3933,7/CN 4026,5 Å verwendet. Zur Bestimmung von Bor dienen Elektroden, die in einem Glasballon untergebracht sind. Es wird im Stickstoffstrom gearbeitet; gemessen werden die Linien B 2497,73/Si 2563,67 Å. Der Bogen brennt mit 5 A (220 V), die Fehler bei B betragen ± 15%. Die Reproduzierbarkeit aller Bestimmungen ist durch Zumischung von Kohlenpulver verbessert, nur die Bestimmung von Ca ist unbefriedigend wegen des Vergleichs mit der CN-Bandenlinie. Mit dem vorgeschlagenen Verfahren können noch Gehalte an den einzelnen Metallen in der Nähe von 10^{-4}% erfaßt werden; für Fe liegt die Grenze bei $3 \cdot 10^{-4}$, für B bei $2 \cdot 10^{-4}$%. Das Verfahren ermöglicht die Bestimmung derart geringer Beimengungen auch im Germanium.

[1] Ž. anal. Chim. **12**, 708—713 (1957) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.)

A. v. Wilpert

Eine neue maßanalytische Methode zur Bestimmung von Zinn und Antimon nebeneinander in Legierungen beschreiben J. V. Villadsen und K. G. Poulsen[1]. In der zu untersuchenden Probe wird zuerst Antimon bromatometrisch nach Györy bestimmt. Sodann wird das Zinn als Oxalatkomplex maskiert und das Antimon mit Thioacetamid als Sb_2S_5 abgetrennt. Nach der Zerstörung des Oxalatkomplexes wird das Zinn mit Aluminium reduziert und bromatometrisch bestimmt. — *Ausführung.* Man löst die zu untersuchende Legierung in heißer Schwefelsäure und titriert das Antimon. Dann entnimmt man einen aliquoten Teil der titrierten Lösung mit etwa 0,15 g Sn, versetzt mit 7,5 g Oxalsäure und 20 ml konz. Salzsäure, verdünnt mit Wasser auf 100 ml, erhitzt zum Sieden und fügt für je 0,1 g Sb 0,3 g Thioacetamid, gelöst in 3 ml Wasser, zu. Man rührt die Lösung gut durch, gibt 100 ml heißes Wasser zu, kühlt auf 50° C ab und filtriert durch einen Glasfiltertiegel, den man zuvor mit 1%iger Oxalsäurelösung ausgewaschen hat. Man wäscht den Niederschlag mit warmer 0,1%iger Oxalsäurelösung, versetzt das Filtrat mit 17 g Ammoniumpersulfat zur Oxydation der Oxalsäure und erwärmt 15—20 min. Nach dem Abkühlen gibt man 50 ml konz. Salzsäure, 10 ml konz. Schwefelsäure und 200 ml Wasser zu, fügt zur Reduktion des Zinns 3 g reinstes Aluminium zu und leitet Kohlendioxyd durch die Lösung. Nach 20 min erwärmt man leicht, bis sich alles Al und Sn gelöst haben. Dann kühlt man ab (unter zeitweilig verstärktem Einleiten von CO_2) und versetzt mit einem Gemisch von 0,5 g KJ, 5 ml 0,5%iger

Stärkelösung, 0,5 ml verd. Schwefelsäure und etwas $NaHCO_3$ (zur Vertreibung gelösten Sauerstoffs). Schließlich titriert man mit Bromatlösung bis zur Blaufärbung. Der Titer der Bromatlösung ist auf reinstes Zinn einzustellen. Die Genauigkeit der Methode beträgt $\pm$ 0,2%. Es ist zu beachten, daß zur Zersetzung des Persulfates ausreichend lange erwärmt werden muß.

[1] Acta chem. scand. **11**, 1671—1676 (1957). Techn. Univ. Kopenhagen (Dänemark). H. Zimmer

Titan. *Über die Bestimmung des Sauerstoffs in Titan* berichtet H. G. Lange von Stocmeier[1]. Es wird eine Übersicht über die Entwicklung der Bestimmungsverfahren gegeben und gezeigt, daß mit einem für die Untersuchung von Stahl entwickelten, im Handel befindlichen Heißextraktionsgerät die Bestimmung des Sauerstoffgehaltes in Titan nach der Arbeitsweise von D. I. Walter[2] möglich ist. In 8 Std können einschließlich der Vorbereitungsarbeiten, wie Reinigungen des Ofenteils, Ausgasen, Blindwertsbestimmungen usw. ohne Mühe 10 Titanproben untersucht werden. Einzelheiten müssen dem mit 8 Abbildungen versehenen Original entnommen werden.

[1] Arch. Eisenhüttenwes. **29**, 95—100 (1958). Farbenfabriken Bayer, Leverkusen. — [2] Analyt. Chemistry **22**, 297 (1950); vgl. diese Z. **132**, 154 (1951). H. Garschagen

Zur Bestimmung des Sauerstoffs und Wasserstoffs in Titan nach dem Vakuumschmelzverfahren empfehlen Z. M. Turovceva und R. Š. Chalitov[1] die Anwendung eines Graphittiegels, der zu $^1/_3$ mit grobem (10—20 mesh) Graphitpulver gefüllt ist (bei zu feinem Pulver bildet sich auf dem Ti ein TiC-Film, der das Eindringen des geschmolzenen Ti in die Tiefe verhindert). Beim Erhitzen auf 1000° C wird ausschließlich H_2 freigesetzt; erhitzt man weiter auf 1850° C, so entweicht der gesamte Sauerstoff als CO (daneben scheidet sich noch eine unbedeutende Menge H_2 aus). Man glüht 5 min bei 1000° C und 30 min bei 1850° C, danach wird der Tiegel auf 2100° C erhitzt und ist sodann für die nächste Bestimmung vorbereitet. — Der mittlere quadratische Fehler der Bestimmungen beträgt 6%. Das Verfahren ermöglicht die Bestimmung von 10^{-4}% H_2 und $5 \cdot 10^{-3}$% O_2 im Titan. Bei Reihenbestimmungen (zu je 2—3 Bestimmungen) übersteigt der Fehler nicht 10%. Die Resultate der Sauerstoffbestimmungen im Titan nach dem beschriebenen Verfahren stimmen mit den nach dem Chlorverfahren erhaltenen Ergebnissen gut überein.

[1] Ž. anal. Chim. **12**, 720—722 (1957) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Akad. Wiss. UdSSR, Vernadsky-Inst., Moskau. A. v. Wilpert

Für die Bestimmung von Mikrobeimengungen von Nickel, Kobalt, Kupfer, Tellur und Arsen in hochgereinigtem Antimon empfiehlt A. I. Kulak[1] das *Verfahren der Neutronenaktivierung* in folgender *Ausführung*. Zunächst werden das Prüfobjekt (Sb) und die Vergleichsproben mit einem Strom langsamer Neutronen bestrahlt; hierbei bilden sich radioaktive Isotope der gesuchten Beimengungen. Dann werden die Proben und Vergleichsproben mit Trägern versetzt (den inaktiven Formen der Beimengungen), die Proben wurden gelöst und nach chemischen Verfahren die gesuchten Elemente (die nun in wiet größerer Menge vorliegen) getrennt und gereinigt. Man bestimmt dabei die Ausbeute an gewonnener Beimengung. Anschließend werden die Aktivitäten der isolierten Beimengungen bei Prüfstoff und Vergleichsproben gemessen. Nach Bestimmung der radiochemischen Reinheit der gewonnenen aktiven Präparate wird der Gehalt an (ursprünglichen inaktiven) Beimengungen berechnet. — Im vorliegenden Falle wurden 1,5 g Sb mit heißer Salzsäure (1:1) oberflächlich abgewaschen und nach Zusatz von je 10—20 mg Ni, Co, Cu, Te und As (in gelöster Form) löste man das Sb in Königswasser, wonach nacheinander

Ni als Dimethylglyoximat, Cu und Co als Rubeanate (Cu später als Rhodanid, Co als R-Co-Nitrit, dann als $CoSO_4$), Te und As in elementarer Form bestimmt wurden. Die Vergleichsproben wurden in ähnlicher Weise hergestellt, für jede Bestimmung wurden 3 Proben angefertigt, die unterschiedliche Mengen an Beimengungen erhielten (10^{-7} bis 10^{-8} g), sie bekamen nur 0,6—0,75 mg der Trägermenge zugemischt. — Parallelproben ergaben Abweichungen bis 35%, die Fehler der Bestimmungen betrugen 10—20%. Die Empfindlichkeit des Verfahrens betrug bei 40 zerfallenden Atomen je Sekunde 10^{-8} g für ^{65}Ni und ^{60}Co, $1{,}2 \cdot 10^{-8}$ g für ^{127}Te und $3{,}4 \cdot 10^{-10}$ g für ^{76}As und ^{64}Cu, welche Werte die geringsten Gehalte an Beimengungen darstellten, die nach dem Radioaktivierungsverfahren im Sb noch nachgewiesen werden konnten.

[1] Ž. anal. Chim. **12**, 727—730 (1957) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Chem.-technolog. Mendelejev-Inst., Moskau. A. v. Wilpert

Eisen, Stahl. *Zur Untersuchung von Eisen hoher Reinheit* stellen R. E. Heffelfinger, D. L. Chase, G. W. P. Rengstorff und W. M. Henry[1] eine Arbeitsvorschrift zusammen, die den Ansprüchen, die an die Nachweisempfindlichkeit gestellt werden, genügt. — *Zur Bestimmung von Mangan, Kupfer, Nickel, Chrom, Vanadium, Kobalt, Aluminium, Blei, Titan, Wolfram, Zirkonium und Zink* extrahieren die Verff. vor einer spektrographischen Analyse im Gleichstrombogen Eisen mit Äthyläther und erzielen damit für die Spurenelemente in der wäßrigen Phase eine Anreicherung von 1 : 10. — *Arbeitsweise.* 1 g reine Eisenprobe wird in etwa 20 ml dest. 6 n Salzsäure gelöst und mit einem leichten Überschuß (1 ml) konz. Salpetersäure aufoxydiert. Die Lösung wird fast zur Trockne eingedampft, um den Überschuß an Salpetersäure auszutreiben. Danach wird mit 40 ml 6 n Salzsäure verdünnt und das Eisen(III)-chlorid mit Diäthyläther extrahiert. Der wäßrigen Phase werden 0,1 mg Wismuth in Lösung als Bezugselement und 100 mg Kohlepulver zugesetzt. Nach dem Eindampfen werden 30 mg des Kohlepulvers im Bogen abgebrannt. Die Spektren werden im Bereich von 2200—4400 Å aufgenommen. — Eine Reihe weiterer Verunreinigungen des Eisens gehören der Schwefelwasserstoffgruppe an, sodaß durch die Fällung der Sulfide eine Anreicherung z. B. für *Molybdän, Zinn, Antimon, Arsen und Cadmium* erreicht werden kann. — *Arbeitsweise.* 1 g Eisen wird in 24 ml 10%iger Schwefelsäure gelöst und 10 mg Kupfer (Kupfersulfatlösung) werden als Spurenfänger für diese Elemente zugegeben. So werden 100 ml einer 0,5 n schwefelsauren Lösung bereitet, in die nach Erwärmen 30 min lang Schwefelwasserstoff eingeleitet wird. Danach wird bis fast zum Siedepunkt erhitzt, der Niederschlag abfiltriert, mehrmals ausgewaschen und bei 450° C 2 Std geglüht. Der gesamte Niederschlag wird im Gleichstromdauerbogen abgebrannt. — *Silicium, Magnesium und Calcium* bestimmen die Verff. aus einer Eisen(III)-chloridlösung, die auf Graphitelektroden aufgetropft und im Gleichstromdauerbogen verdampft wird. Damit die Lösung nicht in die Elektrode eindringt, wird diese vorher mit einem organischen Überzug versehen. — *Arbeitsweise.* 30 g Eisen werden in 300 ml dest. 6 n Salzsäure gelöst und mit etwa 15 ml konz. Salpetersäure aufoxydiert. Die Lösung wird zunächst eingedampft und dann mit konz. Salzsäure verdünnt, so daß sich eine Konzentration von 0,3 g Fe/ml einstellt. 0,05 ml dieser Lösung werden zu einer Analyse benutzt. — *Bor* wird spektrochemisch nach der Methode von C. H. Corlis und B. F. Scribner[2] bestimmt. Für die *Kohlenstoffbestimmung* empfehlen die Verff. die konduktometrische Methode von E. L. Bennet, J. H. Harley und R. M. Fowler[3], zur *Schwefel- bzw. Phosphorbestimmung* die spektralphotometrischen Methoden von C. L. Luke[4] bzw. W. A. Pons jr. und J. D. Guthrie[5]. Die *Sauerstoff- und Wasserstoffbestimmung* werden in Anlehnung an eine von M. W. Mallett und C. B. Griffith[6] für Molybdän angewandte Vakuumschmelzmethode durchgeführt, wobei allerdings bei einer Temperatur von 1650° C

gearbeitet wird. Die *Stickstoffbestimmung* nach derselben Methode ergibt nur relative Werte, wie ein Vergleich mit der Kjeldahl-Methode erwiesen hat. Die spektrochemischen Nachweisgrenzen für die Elemente liegen zwischen 0,1 und 10 ppm.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 112—114 (1958). Battelle Memorial Inst. Columbus, Ohio (USA). — [2] J. Res. nat. Bur. Standards **36**, 351 (1946); vgl. diese Z. **138**, 47 (1953). — [3] Analyt. Chemistry **22**, 445 (1950); vgl. diese Z. **133**, 235 (1951). — [4] Analyt. Chemistry **21**, 1369 (1949); vgl. diese Z. **133**, 295 (1951). — [5] Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **18**, 184 (1946); vgl. diese Z. **134**, 149 (1951/52). — [6] Trans. Amer. Soc. Metals **46**, 375 (1954). F. Rosendahl

Die spektrographische Bestimmung der Spurenelemente in Stahl mit bewegter Elektrode behandeln S. Eckhard und W. Koch[1]. Die Verff. gehen zunächst auf die allgemeinen Grundlagen der Spektralanalyse hoher Empfindlichkeit, die verschiedenen Arten der Anregung, die Wahl passender Spektrographen, die inhomogene Zusammensetzung des Analysenmaterials, den sogenannten Abfunkeffekt u. a. ein. Die beiden letztgenannten Fehlerquellen lassen sich zum Teil durch Bewegen der Elektroden während des Anregung eliminieren. Hierzu benutzen die Verff. nach dem Vorgang von W. Seith eine Drehvorrichtung für zylindrische Elektroden, die so unter der Gegenelektrode bewegt werden, daß sie auf dem Umfang spiralförmig abgefunkt werden können. In einem anderen sehr brauchbaren Verfahren wird das Probestück auf einem in Richtung der optischen Achse bewegten Wagen befestigt, den es in der Längsrichtung so überragt, daß von der unterhalb angeordneten Gegenelektrode eine Entladung gegen das Analysenmaterial gebrannt werden kann, die immer wieder frische Stellen abarbeitet. Es ergibt sich so neben der Erzielung besserer Durchschnittswerte eine Steigerung der Nachweisempfindlichkeit. Zur Anregung wird ein Wechselstrombogen mit einer Treibspannung von 4400 Volt bei 3 Amp. verwendet.

[1] Arch. Eisenhüttenwes. **28**, 731—738 (1957). Max-Planck-Inst. Eisenforsch., Düsseldorf. J. van Calker

Polarographische Bestimmung von Kupfer und Wismut in Eisen und in Erzen. Nach Versuchen von J. Doležal und J. Novák[1] kann Kupfer noch in sehr kleinen Konzentrationen ($5 \cdot 10^{-4}$ m Cu^{2+}) neben großen Mengen Eisen bestimmt werden, wenn man das Eisen mit Hypophosphit zur zweiwertigen Stufe reduziert[2]. Die Reduktion vollzieht sich in 2 m Salzsäure in Gegenwart von Quecksilber(II)-nitrat als Katalysator in der Siedehitze rasch. Kupfer wird dabei einwertig. Man mißt die Reduktionsstufe $Cu^{I} \rightarrow Cu$, deren Höhe und Form auch durch einen großen Hypophosphitüberschuß nicht beeinflußt wird. Das Halbstufenpotential liegt bei —0,20 V (gemessen gegen die gesätt. Kalomelelektrode). Sulfat- und Chloridionen stören nicht, Nitrationen werden vor der Analyse entfernt. Man kann noch 0,01% Cu in Eisen mit ausreichender Genauigkeit bestimmen. Größere Mengen Bi, Sb, Pb stören, Mo und Ti verhindern die Cu-Bestimmung. Arsen wird zum Metall reduziert. *Wismut*, *Kupfer* und *Blei* können, falls sie in ungefähr gleicher Konzentration vorliegen, nebeneinander und neben der hundertfachen Menge Eisen bestimmt werden. Mit Hilfe der Sulfosalzschmelze kann man As, Sb und Sn leicht abtrennen und auf diese Art *Wismut* allein in Erzen bestimmen. *Antimon* kann auch neben der 100fachen Menge Eisen bestimmt werden[2]. — *Kupferbestimmung in Erzen.* Man löst 1,5 g der fein gepulverten Probe (mit etwa 0,5% Cu-Gehalt) in 5 ml konz. Salzsäure und 1 ml konz. Salpetersäure, raucht zweimal mit je 2 ml konz. Salzsäure ab, digeriert den Rückstand mit 20 ml Wasser und 2 ml konz. Salzsäure 10 min lang auf dem Wasserbade und füllt dann, ohne den unlöslichen Anteil (Kieselsäure)

zu entfernen, im 100 ml-Meßkolben mit Wasser zur Marke auf. Je 10 ml dieser Lösung werden in zwei 25 ml-Meßkolben abpipettiert. In einen dieser Kolben bringt man noch Standardkupferlösung (0,5 mg Cu). Nach Zugabe von 5 ml 10 n Salzsäure, 3 ml 5 m NaH_2PO_2-Lösung und 0,1 ml 0,1 n $Hg(NO_3)_2$-Lösung hält man 3 min im Sieden, läßt abkühlen, fügt 2,5 ml 1 %iger Gelatinelösung zu, ergänzt mit Wasser zur Marke und polarographiert nach 5 min langem Durchleiten von Stickstoff von 0 bis —0,6 V.

[1] Chem. Listy **52**, 36—39 (1958) [Tschechisch]. Univ. Prag (ČSR). — [2] Doležal, J., u. P. Beran: Chem. Listy **50**, 1757 (1956); vgl. diese Z. **157**, 129 (1957).

A. Kurtenacker

Zur komplexometrischen Calciumbestimmung in eisenhaltigem Material, z. B. in Silicocalcium geben R. Přibil, J. Körbl, B. Kysil und J. Vobora[1] verbesserte Bedingungen für die *Maskierung des Eisens mit Triäthanolamin* an. Während nach Zusatz des Maskierungsmittels häufig eine störende, durch kolloides Eisenhydroxyd bedingte Braunfärbung der Lösung zurückbleibt, erhält man nach Versuchen der Verff. stets farblose Lösungen, wenn man der Flüssigkeit vor der eigentlichen Maskierung des Eisens eine gewisse Menge ÄDTA-Lösung zusetzt. Die Calciumbestimmung erfolgt dann durch Rücktitration des unverbrauchten ÄDTA-Restes mit Calciumlösung von bekanntem Gehalt. Als Indicator bewährt sich dabei besonders *Thymolphthaleinkomplexon*[2]. Bei hohem Eisengehalt (80 mg und mehr) verbraucht man bei der Rücktitration etwa 0,05—0,1 ml 0,05 m $CaCl_2$-Lösung zu wenig. Die austitrierte blaue Lösung entfärbt sich nach 5—15 min. Zur bleibenden Blaufärbung ist dann noch ein Zusatz von 1—2 Tropfen der $CaCl_2$-Lösung notwendig, der also mitzurechnen ist. Man kann auch vor der Rücktitration etwa 0,2 g KCN (nicht mehr) zufügen. — *Calciumbestimmung in Silicocalcium.* Man erhitzt 1 g Probe im Silbertiegel mit 2 g Natriumkaliumcarbonat zum Schmelzen, gibt in Anteilen 5 g Natriumperoxyd unter ständigem Rühren zu und erhitzt weiter. Nach dem Abkühlen laugt man mit 100 ml Wasser aus, kocht die Lösung 3 min, säuert mit Salpetersäure schwach an, kocht 1 min, fällt vorhandenes Silber mit festem Natriumchlorid, die Kieselsäure mit 5 Tropfen 1 %iger Gelatinelösung, mischt, füllt in einem 250 ml-Meßkolben mit Wasser zur Marke auf und filtriert. 100 ml des Filtrates werden mit 40 ml 0,1 m ÄDTA-Lösung, 10 ml Triäthanolamin (1 : 2) und 2 n NaOH-Lösung bis zur Entfärbung versetzt. Nach Zugabe des Indicators titriert man mit 0,05 m $CaCl_2$-Lösung bis zur Blaufärbung. Die Resultate sind auf $\pm$ 0,15 % genau.

[1] Chem. Listy **52**, 243—246 (1958) [Tschechisch]. Lab. anal. Chem., Akad. Wiss., Prag, Forsch.-Inst. Pharm. Biochem., Prag u. Poldihütte, Kladno (ČSR). — [2] Körbl, J., u. R. Přibil: Chem. and Ind. **1957**, 233; Chem. Listy **51**, 1804 (1957); vgl. diese Z. **161**, 369 (1958).

A. Kurtenacker

Zur Bestimmung geringer Bleimengen in reinen Metallen und Ferrolegierungen fällen L. S. Nadeždina und V. P. Razumova[1] das Bleisulfat mit Strontiumsulfat als Sammler, lösen $PbSO_4$ aus dem Niederschlag mit alkalischer ÄDTA-Lösung und bestimmen das Blei in der Lösung polarographisch bei p_H 3,5. Nach den durchgeführten Untersuchungen ist dies der günstigste p_H-Wert in Lösungen, die etwa 0,1 % ÄDTA enthalten. — *Ausführung.* Man löst 5—10 g des Prüfstoffs (Chromnickelstahl, metallisches Kupfer, Chrom u. a.) unter Erwärmen in 20 ml Schwefelsäure (1:4) je g Einwaage, kocht 2—3 min, setzt tropfenweise Salpetersäure (D 1,4) bis zum Aufhören des Aufschäumens und noch 1—2 ml im Überschuß hinzu, kocht die Stickoxyde fort und dampft bis zum Auftreten der weißen Dämpfe ein. Man verdünnt auf 200 ml und fällt das Pb sofort (falls Mo und W nicht in größerer Menge als

1% vorliegen) durch Zusatz von 10 ml 1%iger $Sr(NO_3)_2$-Lösung (in kleinen Anteilen), läßt 2—3 Std absitzen, filtriert $SrSO_4 + PbSO_4 + SiO_2$ ab, wäscht zuerst mit 1%iger Schwefelsäure, dann einmal mit heißem Wasser nach und löst den Niederschlag in wenig 3%iger ÄDTA-Lösung (in 2 n Natronlauge). Die Lösung wird mit Salzsäure neutralisiert (Methylorange), zur Marke (25 ml) aufgefüllt, wonach man 10 ml entnimmt, 2 min einen CO_2-Strom hindurchleitet und das Polarogramm aufnimmt. Da unter den angegebenen optimalen Bedingungen die Stufenhöhe dem Pb-Gehalt proportional ist, bestimmt man das Blei durch Zugabe einer Standardlösung und erneutes Polarographieren. — Enthält die Prüflösung viel Mo, W und V, so fällt man (nach dem Auflösen, Eindampfen u. Verdünnen der Probe) die 200 ml Lösung mit einem Überschuß an Na_2CO_3-Lösung. Dabei fallen Ni, Fe, Cr, Mn, Pb u. a. Elemente aus, während Mo, W u. V als Na-Wolframat, -Molybdat und -Vanadat gelöst bleiben. Man löst die Carbonate in verd. Schwefelsäure, fällt $PbSO_4 + SrSO_4$ mit $Sr(NO_3)_2$ und verfährt weiter wie oben. — Die Empfindlichkeitsgrenze des Verfahrens liegt bei 0,002 mg Pb/ml = 0,001% Pb in 10 g Einwaage. Nach dem Auflösen der Probe dauert die Analyse etwa 3—5 Std. Das Verfahren ist bei geringen Pb-Mengen (0,01—0,002%) zu empfehlen.

[1] Ž. anal. Chim. 12, 731—735 (1957) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Polytechn. Kalinin-Inst., Leningrad. A. v. Wilpert

Eine zusammenfassende Darstellung über die Fortschritte, die in den letzten Jahren auf dem Gebiet der Silicatanalyse erzielt worden sind, gibt I. A. Voinovitch[1]. Besprochen werden folgende Methoden. — 1. Verfahren nach dem C.O.B.E.A. (Comité Belge pour l'étude des argiles[2]). Man macht einen Aufschluß mit $KNaCO_3$ für SiO_2, welches dann gravimetrisch oder colorimetrisch bestimmt wird und einen zweiten Aufschluß mit Flußsäure und Schwefelsäure zur Ermittlung von Eisen (Titration mit $TiCl_3$) und Titan (colorimetrisch). In einem aliquoten Teil des sauren Aufschlusses scheidet man die Oxydhydrate mit Harnstoff ab und bestimmt im Filtrat davon Ca, Mg, K und Na. — 2. Beim Verfahren nach R. Hedin[3] werden 2 g der Probe mit Flußsäure und Schwefelsäure für die Bestimmung der Alkalien gelöst, 0,2 g werden mit $KNaCO_3$ zur Bestimmung von Si, Fe, Ti und Al geschmolzen und 0,5 g, die ebenfalls mit $KNaCO_3$ geschmolzen werden, dienen zur Ermittlung von Ca und Mg. Mit Ausnahme von Calcium, welches komplexometrisch titriert wird, werden alle Bestandteile colorimetrisch ermittelt, und zwar Si mit Ammoniummolybdat, Al mit Aluminon, Mg mit Titangelb, Na als Zinkuranylacetat und K als Chloroplatinat. — 3. Nach der Methode von H. Salmang[4] wird im Sodaaufschluß SiO_2 mit Salzsäure und Perchlorsäure abgeschieden, im Filtrat wird Al volumetrisch mit Oxin und Eisen und Titan colorimetrisch mit KSCN bzw. H_2O_2 bestimmt. Im zweiten Aufschluß mit Salpetersäure, Flußsäure und Perchlorsäure erfaßt man Ca mit Oxalat, Mg mit Oxin, K als Hexanitrokobaltat und Na als Uranylacetat. — 4. Bei dem Verfahren von P. N. Mayaux[5] wird im alkalischen Aufschluß Si bestimmt. Im sauren Aufschluß mit Salpetersäure, Flußsäure und Perchlorsäure erhält man As_2O_3 (colorimetrisch), fällt in einem anderen Teil die Oxydhydrate mit Ammoniak, bestimmt Fe colorimetrisch mit Thioglykolsäure und Ti mit H_2O_2. Im Filtrat der Ammoniakfällung werden die Erdalkalien komplexometrisch titriert. In einem anderen sauren Aufschluß ermittelt man Na als Uranylacetat und K als Perchlorat. — 5. H. Flaschka[6] gibt Vorschriften für die komplexometrische Bestimmung fast aller Komponenten. — 6. L. Schapiro und W. Brannock[7] bestimmen im alkalischen Aufschluß mit Ätznatron Si und Al colorimetrisch, im sauren Aufschluß mit Schwefelsäure und Flußsäure Fe, Ti, Mn und P ebenfalls colorimetrisch, Ca und Mg komplexometrisch und Na und K flammenphotometrisch. — 7. P. Longuet und L. Burglein[8] titrieren Al und Si acidimetrisch. —

8. L. Sajó[9] schließt mit K_2CO_3 oder Peroxyd auf, führt Si in K_2SiF_6 über, hydrolysiert dieses und titriert die dabei entstandene Flußsäure mit Natronlauge. — 9. Zur spektrographischen Bestimmung nach A. M. Morand und M. Kiehl[10] wird die Probe mit Graphit und Nickel gemischt und das Intensitätsverhältnis der Linien Ni:Si, Al usw. bestimmt. Die Werte entnimmt man Eichkurven. — Zum Schluß werden noch die Bestimmungsmethoden der einzelnen Komponenten genauer besprochen. Neben gravimetrischen, volumetrischen, colorimetrischen und spektrographischen Verfahren kommen für die Alkalien und Erdalkalien auch flammenphotometrische Methoden in Frage.

[1] Chim. analytique **39**, 454—460 (1957). Centre Nat. d'Études et Rech. Céramiques (Frankreich). — [2] COBEA, Brüssel, 2. rapp. annuel 1943—44; 3. rapp. annuel 1944—45. — [3] Colorimetric Methods for Rapid Analysis of Silicate Materials, Swedish cement and concrete, Stockholm 1947. — [4] Ber. Dtsch. ker. Ges. B 29. **11**, 386 (1952). — [5] Silicates ind. **3**, 93(1953). — [6] Sprechsaal Keram., Glas, Email **88**, 188 (1955). — [7] U.S. Dep. Interior, geol. Surv., Bull. **165** (1952). — [8] Rev. Matér. Construct. Trav. publ., Édit. C **1955**, 474. — [9] Act. chim. Acad. Sci. hung. **6**, 3, 233, 243, 251 (1955); vgl. diese Z. **152**, 240 (1956); **153**, 128 (1956). — [10] Bull. Soc. franç. Céram. **27**, 3 (1955); **33**, 19 (1956). G. Denk

Zum Aufschluß von Silicaten empfiehlt M. Štefl[1] schwaches Erwärmen mit einem Gemisch von sehr feinem *Aluminiumpulver* und frisch zerkleinertem trockenem *Natriumhydroxyd*. Auf 1 g des zu untersuchenden Minerals sollen $^1/_4$—$^1/_3$ g Aluminiumpulver und die 8—10fache Menge davon an Natriumhydroxyd angewendet werden. Nach kurzem Erwärmen setzt die stark exotherme Al-NaOH-Reaktion unter Wasserstoffentwicklung ein; auch schwer zerlegbare Silicate, z.B. Turmalin, werden in wenigen Minuten in lösliche Form übergeführt. Die erhaltene Schmelze ist porös, zerfällt beim Kochen mit Wasser und löst sich ohne Rückstand in Säuren. Wendet man Al und NaOH in dem angegebenen Mengenverhältnis 1 : 8—10 an, so hinterbleibt nach dem Aufschluß kein metallisches Aluminium in der Schmelze. — Als Anwendungsbeispiel beschreibt Verf. die *Bestimmung von Bor in Turmalin oder Glas*. Man mischt 0,2 g Turmalin oder 0,3 g Glas in einer Proberöhre (20×160 mm) aus borfreiem Glas mit der oben angegebenen Menge Aufschlußgemisch gut durch, erzeugt durch vorsichtiges Klopfen eine 1—2 cm lange Schicht bei horizontal liegender Röhre und erhitzt den oberen Teil der Schicht sehr vorsichtig mit kleiner Flamme. Nach Ablauf der freiwillig einsetzenden Reaktion (die nur wenige Sekunden dauert) erhitzt man sofort 2—3 min in der leuchtenden Brennerflamme und taucht dann die Proberöhre in eine kleine Menge Methanol, wobei sie in Stücke zerfällt. Man spült mit Methanol in den Kolben des Destillierapparates, säuert mit Schwefelsäure an und destilliert in vorgelegte Kaliumcarbonatlösung. Das Destillat wird zur Trockne verdampft, der Rückstand mit Wasser aufgenommen. Die Borbestimmung erfolgt photometrisch nach der bekannten Carminmethode (Messung bei 585 mμ). Die Ergebnisse stimmen mit den bei dem üblichen Na_2CO_3-Aufschlußverfahren erhaltenen Zahlen gut überein.

[1] Chem. Listy **52**, 342—343 (1958) [Tschechisch]. Landwirtschaftl. Hochsch. Prag (ČSR). A. Kurtenacker

Spektralanalytische Bestimmung von Gold, Platin, Palladium und Rhodium in armen Produkten (Erzen, Schlacken, Abwässern). Das von D. M. Livšic und S. E. Kašlinskaja[1] entwickelte Verfahren gründet sich darauf, daß Pt, Pd, Rh und Au bei der Fällung von Kupfer mit Thiosulfat aus saurer Lösung quantitativ mitgefällt werden. — *Ausführung*. 5—10 g der zu untersuchenden Probe werden im Muffelofen bei 500—600° C von organischen Beimengungen und Schwefel befreit, dann benetzt

man die Probe, setzt 0,5—1 ml Ameisensäure hinzu (zwecks Reduktion der Palladiumoxyde), dampft ab und hält mit 50—60 ml Königswasser $1^1/_2$ Std im Sieden. Nach Zugabe von 55—60 ml Schwefelsäure (1:1) raucht man 2mal zwecks Entfernung der Salpetersäure und Nitrate ab, kühlt, setzt 15—20 ml Salzsäure und 0,3 g Bertholletsalz hinzu, entfernt die Hauptmasse des Chlors durch leichtes Erwärmen, verdünnt mit heißem Wasser und filtriert unter Absaugen. Zum Filtrat setzt man so viel $CuSO_4$-Lösung hinzu, daß (unter Berücksichtigung des gesamten Cu-Gehalts) die Lösung 0,1—0,2 g Cu enthält. Man erhitzt zum Sieden, fällt das Cu mit Au und den Platinmetallen mit 40%iger $Na_2S_2O_3$-Lösung aus, filtriert, wäscht mit heißem Wasser, glüht im Muffelofen bei 800—850° C, reduziert das erhaltene CuO im H_2-Strom bei 400—500° C und schmelzt den Cu-Schwamm im Graphittiegel im Bogenofen. In Gegenwart von Edelmetallsilicaten wird nach dem Vorglühen die gleiche Gewichtsmenge an NH_4F zugesetzt. *Zu untersuchende Abwässer* versetzt man direkt mit $CuSO_4$ und H_2SO_4 und verfährt weiter wie oben. — Der Kupferregulus, der die Edelmetalle enthält, wird im aktivierten Wechselstrombogen (4A, 220 V) zwischen spektralreinen Elektroden verdampft, wobei die Linienpaare Au 2675,95, Pt 2659,4, Pd 2447,91/Cu 2445, 0 Å sowie Rh 3434,89/Cu 3375,67 Å aufgenommen und im Mikrophotometer (M F—2) photometriert werden. — Die Behandlung unlöslicher Niederschläge mit Flußsäure erübrigt sich, da praktisch nicht über 5% der Edelmetalle in diesem Niederschlag gefunden worden sind. Es wird empfohlen, 2 Parallelproben zu analysieren, die relativen Fehler einer Einzelbestimmung übersteigen dann nicht $\pm 12\%$. Bei einem Gehalt von über 20 g/t an Edelmetallen ist das Verfahren ebenso genau wie die chemische Analyse, wenn man Vergleichsstandards durch Schmelzen von Pt-Metallen mit Cu im Graphittiegel anfertigt.

[1] Ž. anal. Chim. **12**, 714—717 (1957) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Zavenjagin-Kombinat für Montan-Metallurgie, Norilsk. A. v. Wilpert

Eine gravimetrische Methode zur Schnellbestimmung von Beryllium im Beryll beschreibt A. K. Sen Gupta[1]. Man mischt 0,25—0,35 g der Probe mit 4 g Natriumborfluorid ($NaBF_4$) und schmelzt die Mischung in einem Platintiegel etwa 15 min (zu Anfang mit Unterbrechungen) bei einer Temperatur von über 540° C. Nach dem Abkühlen kocht man den Tiegel mit 100 ml Wasser aus, läßt noch 20—30 min auf dem Wasserbad stehen, kocht nochmals 2—3 min, kühlt auf 40—50° C ab, bringt den p_H-Wert der Lösung mit $NaHCO_3$ auf 7,2 –7,4, kocht 1—2 min und filtriert nach dem Abkühlen. Man wäscht mit 1%iger $NaHCO_3$-Lösung 8—10mal, fügt zum Filtrat 3 g Borsäure und dampft die Lösung auf 100 ml ein. Den Rückstand auf dem Filter schmelzt man erneut 5 min mit 1,5 g $NaBF_4$, bringt die Schmelze in Lösung, fügt 0,5 g $NaHCO_3$ und 0,25 g NaCl zu, filtriert nach Kochen und Abkühlen, wäscht mit 1%iger $NaHCO_3$-Lösung den Rückstand chlorfrei und vereinigt das Filtrat mit dem zuerst erhaltenen. Die vereinigte Lösung dampft man auf 250 ml ein, kühlt, säuert mit 5 n Salzsäure bis zur Violettfärbung von Wesselows Indicator an und fällt aus der siedenden Lösung durch Zutropfen einer 5%igen Bariumchloridlösung Bariumberylliumfluorid aus, das man nach 1 Std Erhitzen auf dem Wasserbad filtriert, mit heißem Wasser, dann mit Alkohol auswäscht, bei 110—120° C trocknet und anschließend als $BaBeF_4$ wägt. Die Analysenergebnisse sind etwas zu hoch, weil der gewogene Niederschlag Spuren Aluminium enthält. Verzichtet man auf das erneute Schmelzen des Rückstandes, so fallen die Resultate etwas zu niedrig aus.

[1] J. Indian chem. Soc. **34**, 725—727 (1957). Univ. Coll. Sci., Calcutta-9 (Indien). Klaus Brodersen

Für die flammenphotometrische Bestimmung des Strontiums in Erzen verwenden N. S. Poluektov, M. P. Nikonova, C. A. Leiderman und G. S. Lauer[1] folgenden *Analysengang*: Die Carbonat-Sulfat-Mineralien werden mit $KNaCO_3$

geschmolzen, die Schmelze wird mit Wasser behandelt, filtriert, der Rückstand in Salzsäure gelöst, dann werden die störenden Elemente (Fe, Al, Mn u. a.) mit carbonatfreiem Ammoniak gefällt und abfiltriert. (Ist der Niederschlag erheblich, so soll man ihn auflösen und die Fällung mit NH_3 wiederholen.) Bei größerem Strontiumgehalt setzt man NH_4Cl hinzu, um den Einfluß von Ca auszuschalten. Bei geringen Sr-Mengen fügt man hingegen 30—60 mg CaO (in Nitratform, in n HNO_3 gelöst) hinzu, um einen gleichmäßigen Einfluß des Ca auf die ermittelte Sr-Menge zu erzielen. Die Zerstäubung erfolgt in der Acetylen-Luftflamme. Das Strontium wird durch Photometrieren der Linie 460,7 mμ, das Calcium nach der Linie 422,7 mμ (falls kein Ca zugesetzt worden ist) bestimmt, und zwar unter Hinzuziehung von Vergleichslösungen gleicher Behandlungsweise (Zusatz von Ca) und abgestufter Strontiumkonzentration (bei geringem Sr-Gehalt 1—110 μg SrO/ml). Die Fehler liegen bei 3—5% (relativ). HNO_3, HCl, H_2SO_4 und besonders H_3PO_4 setzen die Intensität der Strontiumemission in der Acetylen-Luftflamme herab, Essigsäure steigert das Leuchten.

[1] Ž. anal. chim. **12**, 699—703 (1957) [Russisch] (Mit engl. Zus.fass.).

A. v. Wilpert

Über die spektralanalytische Bestimmung des Galliums in Silicatgesteinen und Mineralien berichtet L. A. Borisenok[1]. Es wird im Gleichstrombogen (220 V, 15 A) mit spektralreinen Kohleelektroden gearbeitet. 20 mg Einwaage oder Standard-Vergleichsprobe werden im Verhältnis 1:2 mit NaCl als Puffer vermischt. Die Vergleichsproben enthalten reine SiO_2, 1—0,0001% Ga_2O_3 und 0,005% Sn ($SnCl_2$). Gemessen werden die Linien Ga 2943,64 und Sn 3034,1 Å. Das Ga verdampft in $2^1/_2$—3 min (so lange wird auch exponiert). Bei hohem Fe-Gehalt kann die Fe-Linie 2943,57 Å stören, meistens erscheint jedoch kein Fe-Spektrum, da das Puffer-NaCl die Temperatur entsprechend senkt; widrigenfalls ist eine Korrektur für Fe (bei ultrabasischen Gesteinen) anzubringen. Die Eichkurve verläuft bei 0,001% (und mehr) Ga geradlinig (bei weniger Ga sinkt sie ab). Die Resultate sind bei 0,001% Ga auf 3%, bei geringerem Ga-Gehalt auf 8% reproduzierbar. Die Empfindlichkeit der Ga-Bestimmung wird durch den NaCl-Zusatz auf 10^{-4}%, also um das 10fache gesteigert. Die mittleren relativen Fehler betragen 8%.

[1] Ž. anal. Chim. **12**, 704—707 (1957) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Lomonosov-Univ., Moskau.

A. v. Wilpert

Über Bestimmungen der Isotopenzusammensetzung des Bleis in verschiedenen Mineralien berichten S. I. Zykov und N. I. Stupnikova[1]. Verff. trennen das Blei mit Hilfe von Dithizon ab und zerstören den Komplex mit HNO_3 (1 : 100). Zu der etwa 5—10 μg Pb enthaltenden Lösung werden 0,5 mg $Cu(NO_3)_2$ und 3—4 Tropfen konz. Jodwasserstoffsäure gegeben und bis zur Trockne eingeengt. Das Gemisch von Cu_2J_2 und PbJ_2 wird in das Massenspektrometer eingesetzt, wobei der Träger (Cu_2J_2) zurückbleibt, während PbJ_2 verdampft und ionisiert wird. Nach dieser Methode haben Verff. einige Mineralien untersucht und geben in einer Tabelle (siehe Original) die Werte für die Isotopenzusammensetzung des in diesen Mineralien enthaltenen Bleis an. Die Genauigkeit beträgt (mit Ausnahme der Gehalte unter 0,1%) etwa $\pm$ 1%.

[1] Ž. anal. Chim. **12**, 556—558 (1957) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Akad. Wiss. UdSSR und Lomonosov-Univ. Moskau.

H. Wunderlich

Die Bestimmung von Thorium in Erzen mit APANS-Reagens [1-(o-Arsenophenylazo)-2-naphthol-3,6-disulfonsäure] neben Zirkonium, das mit meso-Weinsäure maskiert wird, beschreiben D. A. Everest und J. V. Martin[1]. Eine Abtrennung

von anderen störenden Begleitelementen erfolgt mit Hilfe einer chromatographischen Säule aus Cellulose und Aluminiumoxyd in Anlehnung an eine Methode von A. F. Williams[2]. — *Arbeitsweise.* Nach der chromatographischen Abtrennung des Thoriums nach A. F. Williams[2] verdünnt man das Salpetersäure-Äther-Eluat mit 150 ml Wasser und dampft den Äther auf dem Wasserbad ab. Nach dem Einengen auf ein kleines Volumen füllt man mit 25 vol-%iger Salpetersäure in einem Meßkolben auf. Eine geeignete Menge wird entnommen und zur Trockne gedampft. Hierauf gibt man 2 ml eines Gemisches aus 70%iger Perchlorsäure, konz. Salpetersäure und Wasser (2+1+1) zu, dampft erneut zur Trockne und fügt 1 ml konz. Salzsäure zu. Bei bedecktem Becherglas wird bis zum vollständigen Lösen des Rückstandes erwärmt. Nach dem Verdünnen auf 10 ml wird in der Wärme mit 1 Tropfen 10%iger Hydroxylaminhydrochloridlösung vorhandenes Eisen reduziert. Die abgekühlte Lösung wird in einem 50 ml-Kolben mit 1 ml 5%iger meso-Weinsäuremonohydratlösung, 5 ml 0,1%iger APANS-Lösung (Natriumsalz) und 20 ml abs. Äthanol versetzt und schließlich aufgefüllt. Die Extinktion kann bei 550 mμ bei einer Schichtdicke von 1 cm in einem Unicam-Spektrophotometer gegen eine Blindprobe gemessen werden. Im allgemeinen wird die Messung nach 1 Std vorgenommen. Bei Proben mit viel Zirkonium empfiehlt sich das Messen nach 15 bis 20 min. Das Beersche Gesetz gilt zwischen 0 und 0,5 mg ThO_2. Die Genauigkeit der Methode wird mit ±0,5—1% angegeben. Das Verfahren wird auf verschiedene Erze und Produkte angewendet, die u. a. 50—70% Zirkonium in Verbindung mit weniger als 0,5% Thorium oder z. B. auch bis zu 10% Thorium enthalten. Ein Vergleich zwischen der APANS- und der Oxalatmethode zur Bestimmung von Thorium an Hand von Analysen verschiedener Monazite zeigt eine gute Übereinstimmung der Werte.

[1] Analyst **82**, 807—811 (1957). Chem. Res. Lab., Teddington, Middlesex (England). — [2] Analyst **77**, 297 (1952); vgl. diese Z. **139**, 117 (1953). D. Jentzsch

Bestimmung von Uran in Gesteinen. V. Cirilli[1] gibt eine Übersicht über einige Verfahren, die zur Abtrennung des Urans von störenden Beimengungen und zu seiner Bestimmung in Betracht kommen. Von *Trennungsverfahren* werden behandelt die *Chromatographie an Cellulosepulver* aus einer Uranlösung in 5%iger Salpetersäure und mit nachfolgender Elution mit 5% Salpetersäure enthaltendem Äther, die *Extraktion* mit Äthyläther oder Methylisobutylketon aus der Uranylnitratlösung in Gegenwart von Aluminiumnitrat oder Ammoniumnitrat als Aussalzmittel sowie die *Reinigung mit Anionenaustauschern* (Amberlite IRA 400), aus Lösungen, in denen das Uran als komplexes Anion (Carbonat oder Sulfat) vorliegt. Von *Bestimmungsverfahren* werden besprochen die *polarographische Bestimmung* in 2 m Citronsäure- und 0,5—1,2 m Schwefelsäurelösung, die *spektrophotometrische Bestimmung* mit H_2O_2 bei einem p_H-Wert nicht unter 11 und Messung bei 400 mμ und schließlich die *fluorimetrische Bestimmung* in Schmelzen, die Natriumfluorid, Alkalcarbonat und gegebenenfalls Lithiumchlorid enthalten. — Eigene Versuchsergebnisse werden nicht gebracht, auch wird von Hinweisen auf die Originalliteratur abgesehen.

[1] Ricerca sci. 27, 674—683 (1957). Polytechnikum Turin (Italien). E. Förster

Über die Bestimmung von Bleisulfat in den aktiven Massen von Bleiakkumulatoren berichten V. V. Tenkovcev, E. N. Rozenbljum, Z. S. Krjukova und F. M. Klebanova[1]. Für die Bestimmung in den positiv geladenen Akkumulatorenplatten werden diese mit Säuren, vornehmlich Salzsäure 1:1, behandelt. Auf diese Weise gelingt die quantitative Herauslösung auch kleinster Mengen von Bleisulfat, die bei der Sodamethode nicht erreicht wird, in dem vierten bzw. fünften Teil der

bisher benötigten Zeit. Für die Bleisulfatbestimmung in den negativ geladenen Platten, in denen es sich in der Regel in einer Menge von 10—15% neben Pb und $PbO(PbCO_3)$ findet, werden die Platten mit einer Lösung von gleichen Teilen 5 n CH_3COOH und 5 n CH_3COONa behandelt. Zur Sulfatbestimmung wird das bei den beiden Analysenarten in Lösung gegangene Blei durch Erhitzen mit Zinkspänen abgeschieden. Die Verarbeitungsdauer einschließlich der Fällung mit Zink beträgt 10—15 min. — *Ausführung.* Man versetzt 3 g der zu untersuchenden Massen mit 15 ml Salzsäure (1:1), bzw. 15 ml einer Mischung gleicher Teile 5 n CH_3COOH- und 5 n CH_3COONa-Lösung, erhitzt und beläßt unter Durchmischen 2—3 min im Sieden. Hierauf verdünnt man mit 25 ml Wasser, fügt 1—2 g Zinkspäne hinzu und kocht bis zur vollständigen Lösung der Probe und der quantitativen Abscheidung des Bleis auf dem Zink. Nach dem Abfiltrieren und Auswaschen des Niederschlages erfolgt die Sulfatbestimmung im Filtrat nach irgendeinem der üblichen Verfahren. Die Resultate werden als $PbSO_4$ berechnet.

[1] Ž. anal. Chim. **12**, 736—739 (1957) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Wiss. Forsch. Inst. f. Akkumulatoren, Leningrad. E. Förster

Eine Untersuchung der Fluor- und Uranbestimmung in Uranylfluorid und Urantetrafluorid durch Hydrolyse hat J. O. Hibbits[1] durchgeführt. Die Uranfluoride werden durch überhitzten Wasserdampf bei Temperaturen von 400—1000° C in U_3O_8 und flüchtigen Fluorwasserstoff zerlegt. U_3O_8 wird gewogen, der Fluorwasserstoff wird titrimetrisch bestimmt. — *Ausführung.* 0,3—0,4 g der zu untersuchenden Probe werden in Platinschälchen eingewogen und in das Reaktionsgefäß aus Platin gebracht. Als Vorlage dient ein Polyäthylenbecher. Das Reaktionsgefäß wird stufenweise von 650° C auf 900° C aufgeheizt und Wasserdampf durchgeleitet. Nach 15 min wechselt man die Vorlage und titriert das erste Destillat mit 0,1 n Natronlauge gegen Phenolphthalein. Wenn die zweite Vorlage noch Fluorwasserstoff enthält, wird die Hydrolyse fortgesetzt. Nach der Beendigung wird das Reaktionsgefäß abgekühlt und das U_3O_8 im Schiffchen zur Auswaage gebracht. Bei der Untersuchung von Urantetrafluorid ist zu beachten, daß das zurückbleibende U_3O_8 noch 15 min bei 800° C unter Luftzutritt geglüht werden muß, da es meist noch UO_2 enthält. Eine statistische Analyse der erhaltenen Resultate ergab bei 95% statistischer Verläßlichkeit maximale Fehlergrenzen von $\pm$ 0,44 bzw. $\pm$ 0,17% für Fluorid bzw. Uran.

[1] Analyt. Chemistry **29**, 1760—1762 (1957). Union Carbide Nuclear Corp., Oak Ridge, Tenn. (USA). H. Zimmer

Die Trennung und Identifizierung der aus rezenten Meeresablagerungen extrahierbaren Kohlenwasserstoffe gelingt nach E. D. Evans, G. S. Kenny, W. G. Meinschein und E. E. Bray[1] durch Chromatographie an Silicagel und Aluminiumoxyd in Verbindung mit der Bildung von Harnstoff-Einschlußverbindungen (= Abtrennung von Paraffinen) und mit der Massenspektrometrie. Als Lösungs- bzw. Eluiermittel bei der Chromatographie dient n-Heptan (seltener Tetrachlorkohlenstoff), welches sich durch einen lauwarmen Luftstrom leicht wieder verdunsten läßt.

[1] Analyt. Chemistry **29**, 1858—1861 (1957). Magnolia Petroleum Co., Dallas, Tex. (USA). F. Neumann

Spuren von Kupfer, Kobalt, Zink und Molybdän in Bodenproben, Pflanzenaschen und Nahrungsmitteln lassen sich nach Untersuchungen von E. E. Pickett und B. E. Hankins[1] quantitativ *spektroskopisch* erfassen, wenn man Oxinatfällungen mit Trägern ausführt. Mit künstlichen, radioaktiven Isotopen haben die Verff.

den Verbleib der Spurenelemente bei den analytischen Operationen kontrolliert. Kupfer, Kobalt und Molybdän fallen quantitativ mit aus, wenn Aluminium und Indium bei Zusatz von Thionalid und Tannin als Oxinat gefällt werden. Verwendet man Aluminium allein als Träger, so fällt Kupfer nicht quantitativ, mit Indium allein wird keins der Spurenelemente abgetrennt. — *Ausführung.* 10—20 g des zu untersuchenden Materials werden mit einer Mischung aus 10 Teilen Salpeter-, 2 Teilen Schwefel- und 4 Teilen Perchlorsäure behandelt. Durch portionenweisen Zusatz von Salzsäure und Kochen entfernt man alle Salpetersäure, verdünnt anschließend mit Wasser auf 500 ml, kocht auf und filtriert. Man gibt 15 mg Aluminium als Chloridlösung und 10 ml 5%ige Oxinlösung in 2 n Essigsäure zu, bringt den p_H-Wert mit wäßrigem Ammoniak auf 1,8, versetzt mit 10 ml 10 n Ammoniumacetatlösung, 2 ml 10%iger Lösung von Tannin in 4 n Ammoniumacetatlösung und 2 ml 1%iger, essigsaurer Thionalidlösung, bringt den p_H-Wert der Lösung mit Ammoniak auf 5,2 und läßt über Nacht stehen. Man filtriert durch Whatman-Papier Nr. 42, wäscht 3mal mit Wasser, trocknet und verascht das Filter bei 500° C. Die 30—100 mg Asche werden mit 0,3% Palladiumoxyd enthaltendem Graphit (innerer Standard) vermischt und die Mischung zum Abfunken auf die Elektroden gegeben. Die Linienpaare für die spektroskopische Bestimmung sind. Cu 2961,2/Pd 3251,6; Co 3453,5/Pd 3489,8; Zn 3345,0 oder 3345,6/Pd 3251,6; Mo 3170,3/Pd 3251,6. Für Kupfer und Zink müssen Blindproben angefertigt werden, weil das Tannin Spuren dieser Metalle enthält. Die Säuren müssen durch Destillation gereinigt werden.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 47—50 (1958). Univ. Missouri, Columbia, Mo. (USA).
KLAUS BRODERSEN

Über die colorimetrische Bestimmung von Bor in Böden und Pflanzen mit Hilfe der Carminmethode berichten F. BURRIEL-MARTÍ, S. JIMÉNEZ GÓMEZ und M. RODRÍGUEZ DE LA PEÑA[1]. Nach der genauen Untersuchung des Einflusses verschiedener Faktoren wie Reagensmenge, Reaktionszeit, Wellenlänge, Konzentrationsbereiche, Störungen usw. geben die Verff. folgende *Arbeitsvorschrift.* Man versetzt 2 g der zu untersuchenden Substanz in einem 25 ml-Meßkolben mit 2 Tropfen konz. Salzsäure, hierauf nach und nach unter Kühlung mit 3 ml konz. Schwefelsäure und anschließend mit 7 ml einer 0,05%igen Lösung von Carmin Merck in konz. Schwefelsäure, worauf mit dieser Säure auf 25 ml aufgefüllt und kräftig bis zur Ausbildung des Maximums des Borcarminkomplexes geschüttelt wird. Die Messung erfolgt im Spekker-Photocolorimeter mit Filter 606 in der 1 cm-Küvette. Der Fehler ist geringer als 2 μg. Von den untersuchten Metallen (Fe, Zn, Cu, Ti, Al, Mn) verursacht nur Aluminium in Mengen über 5 mg starke Störungen. Man entfernt das Aluminium, indem man 25 ml der Lösung der Probe mit 12 ml 12%iger NaH_2PO_4-Lösung und 0,2 g Natriumthiosulfat kocht, dann samt dem Niederschlag im 100 ml-Meßkolben auffüllt. 2 ml der Lösung dienen dann für die Borbestimmung.

[1] An. Real Soc. españ. Física Quím., Ser. B, **54**, 35—42 (1958). Inst. de Edafologia, Madrid (Spanien).
E. FÖRSTER

Zur Bestimmung der Gesamtphosphorsäure im Boden schließt W. WENZEL[1] diesen mit Salpetersäure und Überchlorsäure auf. Dieses Aufschlußverfahren hat folgende Vorteile: Die Oxydation organischer Stoffe ist vollständig. Eine besondere Kieselsäureabscheidung ist nicht notwendig, eine Eigenfarbe der Aufschlußlösung tritt nicht auf. Die Dauer des Analysenganges ist verhältnismäßig kurz (2—3 Std).— *Arbeitsweise.* 10 g Boden werden mit 50 ml konz. Salpetersäure mäßig erhitzt. Danach werden 10 ml 70%ige Überchlorsäure zugesetzt und weiter erhitzt, bis die

ungelösten Bodenbestandteile weiß geworden sind und die überstehende Lösung keine Färbung mehr hat. Da Salpeter- und Überchlorsäure sehr leicht verdampfen, müssen gegebenenfalls noch 5 ml Überchlorsäure nachgegeben werden; der Aufschluß soll stets feucht bleiben. Nach Abkühlen des Aufschlusses wird mit 50 ml Wasser aufgenommen, nochmals aufgekocht, nach Abkühlung filtriert (Schl. & Sch. 512) und das Filtrat in einem 100 oder 200 ml-Meßkolben aufgefangen. Ein aliquoter Teil des Filtrates wird zur colorimetrischen Phosphorsäurebestimmung nach der Vanadat-Molybdatmethode benutzt.

[1] Z. Pflanzenernähr. Düng., Bodenkunde **75**, 216—222 (1956). Techn. Univ. Berlin-Charlottenburg. W. Grütz

Bei Phosphorsäurebestimmungen in Bodenextrakten nach dem Phosphomolybdänblauverfahren benutzt S. N. Edson[1] trockenes pulverisiertes Metol als Reduktionsmittel. Während wäßrige Lösungen von Metol, in Polyäthylenflaschen aufbewahrt, mehrere Monate gebraucht werden können, ist Metol als Trockenpulver haltbarer. — *Arbeitsweise.* Man versetzt 2 ml des Bodenextraktes mit 4 Tropfen (0,2 ml) Molybdatreagens (37,6 g Ammoniummolybdat + 500 ml Wasser + 300 ml konz. Schwefelsäure + 4 ml konz. Salpetersäure, mit Wasser auf 1 l aufgefüllt), mischt und fügt eine Spatelspitze (0,05—0,1 g) Reduktionspulver zu (277 g Natriumhydrogensulfit + 11 g Natriumsulfit + 0,4 g p-Methylaminophenolsulfat). Man rührt bis zur völligen Auflösung des Pulvers, läßt 5 min stehen und vergleicht die Blaufärbung mit der einer in gleicher Weise behandelten Standardlösung. Noch 1 ppm Phosphor kann so erfaßt werden.

[1] Chemist-Analyst **46**, 105, 112 (1957). Univ. Gainesville, Fla. (USA).
W. Grütz

Über die Auflösung von pflanzlichem Material in Salpetersäure nach schonender thermischer Zersetzung berichtet R. Delavault[1]. Erhitzt man Holzteilchen oder dgl. von höchstens einigen Millimetern Dicke 2—5 min auf etwa 325° C (z. B. in siedendem Benzylbenzoat), so löst sich das zurückbleibende Material leicht in ungefähr dem 5fachen Gewicht von gewöhnlicher konz. Salpetersäure unter Entwicklung roter Dämpfe. Die Temperatur von 325° C ist optimal. Nach schwächerem Erhitzen greift Salpetersäure nur sehr langsam an, bei höherer Temperatur verkohlt die Substanz und wird gegen die Säure widerstandsfähig. Die Lösung in Salpetersäure ist homogen ohne schwarze graphitische Teilchen. Die Lösung kann unmittelbar z. B. zur flammenphotometrischen Analyse dienen. Sie enthält aber noch kleine Mengen organischer Substanzen, die beim Verdünnen mit Wasser ausfallen. Das Verfahren ist mit Erfolg für Buchenholz, Kiefernholz, Filterpapier, Baumwolle, Gerste, Schachtelhalm, Tang usw. angewendet worden. Der Vorteil der Methode ist, daß man zum Veraschen des größten Teils der Probe mit einem billigen, leicht zugänglichen Reagens auskommt und nur für den kleinen verbleibenden Rest organischen Materials ein energischeres Mittel benötigt.

[1] C. R. Acad. Sci. (Paris) **246**, 119—120 (1958). A. Kurtenacker

Flammenphotometrische Calciumbestimmung in Pflanzenaschen. In Ergänzung der älteren Veröffentlichung[1], bei der störende Eisen-, Aluminium- und Phosphationen vor der Analyse mit einer 10%igen Urotropinlösung unter Zusatz einer 5%igen Eisenchloridlösung aus der siedenden Aschenlösung entfernt werden, gibt G. Gettkandt[2] an, daß der p_H-Wert der Aschenlösung nach dem Zusatz der Urotropinlösung zwischen 4 und 5,5 liegen muß. Dieser p_H-Bereich ist zu wählen, damit das Eisen- und Aluminiumhydroxyd quantitativ ausfallen, andererseits aber noch kein

Calciumphosphat ausfällt. Weicht man von der ursprünglich gegebenen Arbeitsvorschrift ab, dadurch daß in der Pflanzenasche keine restlichen Kohleteilchen enthalten sind, die mit Ammoniumnitrat im Glühofen abgebrannt werden müssen, oder daß der Phosphorsäuregehalt nicht bestimmt zu werden braucht und sich damit das Aufkochen der Asche mit 25%iger Salzsäure erübrigt, dann muß bei der Bestimmung kleinerer Calciumgehalte mit mehr Urotropinlösung gearbeitet werden. In diesen Fällen, wo mehr als 10 ml Aschenlösung der Urotropinbehandlung unterzogen werden, setzt man statt 5 ml Urotropinlösung 15 ml bzw. 25 ml zu und erreicht so den notwendigen p_H-Bereich. Anschließend zeigt Verf, daß auch bei der Analyse von Spinat- und Rhabarberasche, die höhere Aluminiumgehalte haben, die Urotropinmethode gut mit der gravimetrischen Calciumbestimmung übereinstimmt. Schließlich berichtigt Verf. die in der früheren Arbeit[1] veröffentlichten ungünstigen Ergebnisse der flammenphotometrischen Ca-Bestimmung nach dem Verfahren von H. Kick[3].

[1] Gettkandt, G.: Z. Pflanzenernähr., Düng., Bodenkunde **74**, 135 (1956); vgl. diese Z. **161**, 209 (1958). — [2] Z. Pflanzenernähr., Düng., Bodenkunde **78**, 187—191 (1957). Oskar-Kellner-Inst. f. Tierernähr., Dtsch. Akad. Landwirtschaftswiss., Leipzig. — [3] Z. Pflanzenernähr., Düng., Bodenkunde **67**, 53 (1954); **78**, 185—187 (1957); vgl. diese Z. **147**, 374 (1955). F. Rosendahl

Über Chlorophyllbestimmungen an zwei Vaucheria-Arten berichtet H. Sagromsky[1]. Die Untersuchungen erstreckten sich auf artreine Kulturen von Vaucheria synandra, Woronin, und Vaucheria dichotoma (Linné), Agardh, des Arterner Salzgebietes. Die Trennung der Farbstoffe ist wie in früheren Arbeiten[2] im wesentlichen nach der Methode von Seybold durchgeführt worden. Zur quantitativen Bestimmung der aufgetrennten grünen Farbstoffe sind ihre Absorptionsspektren in Äthyläther aufgenommen worden. Es konnte festgestellt werden, daß beide Algen kein Chlorophyll b besitzen. Ein in geringen Mengen vorhandener gelbgrüner Farbstoff zeigte die gleichen Absorptionsmaxima wie Chlorophyll a. Umgerechnet auf gleich starkeAbsorption im Rotmaximum zeigte er jedoch in den übrigen Wellenlängenbereichen größere Absorption als Chlorophyll a. Es wird vermutet, daß es sich um Chlorophyll a handelt, welches an andere Stoffe gebunden ist und wohl oft wegen seiner gelbgrünen Färbung für Chlorophyll b gehalten wird.

[1] Z. Naturforsch. **12** b, 684—687 (1957). Inst. Kulturpflanzenforsch. d. Deutschen Akad. Wiss., Gatersleben. — [2] Sagromsky, H.: Die Kulturpflanze **II**, 155 (1954). K. Machner

Bestimmung des Schwefelgehaltes fester Brennstoffe. A. Zörner[1] berichtet über die Ergebnisse einer Gemeinschaftsuntersuchung, die durchgeführt worden ist, um das in den DIN-Normen[2] enthaltene Verbrennungsverfahren auf seine Brauchbarkeit zu prüfen. Als Vergleichsverfahren dient das ebenfalls genormte Aufschlußverfahren[3]. Es werden 3 Kohle- und 3 Koksproben untersucht. Die ermittelten Werte liegen in fast allen Fällen innerhalb des im Normblatt festgelegten Wiederhol-Streubereiches von $\pm 0{,}03$%. Daraus ergibt sich, daß das Verfahren zur Bestimmung des Schwefelgehaltes fester Brennstoffe vollauf geeignet ist.

[1] Arch. Eisenhüttenwes. **29**, 23 (1958). Hüttenwerk Rheinhausen. — [2] DIN 51724, 1955, 4. 11. — [3] DIN 51724, 1955, 4. 12. H. Zimmer

Die spektrographische Bestimmung von Spuren Bor in Graphit, Kohle, Koks und schwarzer Kohle in Mengen von 0,1—0,2 μg Bor/g Probe behandeln S. Skalska und S. Held[1]. Nach Verbrennung mit Calciumhydroxyd wird die Probe im Wechselstrombogen zwischen Kupferelektroden angeregt. Als spektrochemischer

Puffer wird Lithiumcarbonat zugesetzt. Auf der Arbeitskurve wird die Absolutintensität der Borlinie 2497,7 Å nach Untergrundkorrektur gegen die Konzentration aufgetragen. Die untere Nachweisgrenze beträgt 0,06 μg B/g. Die relativen Standardabweichungen betragen 7—12%.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **1**, Nr. 4. 294—300 (1956) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Inst. allg. Chem., Warschau (Polen). J. VAN CALKER

Zur quantitativen Bestimmung organischer Disulfide in Petroleum und Petroleumprodukten haben R. L. HUBBARD, W. E. HAINES und J. S. BALL[1] mit Hilfe von 15 verschiedenen Disulfiden die von J. S. BALL[2] angegebene Reduktionsmethode, die Alkalimethode nach R. H. ROSENWALD[3] und die polarographische Methode nach M. E. HALL[4] überprüft und auf ihre Anwendungsmöglichkeiten hin verglichen. Sie empfehlen, da keine der genannten Methoden allgemein anwendbar ist, ein einfaches Verfahren, das auf der Reduktion der Disulfide zu den entsprechenden Thiolen und deren maßanalytischer Bestimmung beruht und sich gut für Routineanalysen eignet. — *Arbeitsweise.* Die Probe wird in schwefelfreiem 2,2,4-Trimethylpentan oder Benzol gelöst. Ein aliquoter Teil (10 ml) der erhaltenen Lösung mit einem Schwefelgehalt von etwa 0,02% wird in einem Erlenmeyer-Kolben mit 25 ml Methanol, 1 ml Eisessig und etwa 0,5 g Zinkstaub versetzt. Man verstopft den Kolben, rührt das Reaktionsgemisch 30 min bei Raumtemperatur, filtriert anschließend möglichst schnell unter Dekantieren in einen Titrierbecher, wäscht mit 100 ml Titrationsflüssigkeit nach und bestimmt den Mercaptangehalt der Lösung durch potentiometrische Titration mit Silbernitratlösung. Beleganalysen zeigen gute Übereinstimmung mit den erwarteten Werten. Zur Bestimmung tertiärer Disulfide ist das beschriebene Verfahren jedoch nicht geeignet.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 91—93 (1958). U.S. Bureau of Mines, Laramie, Wyo. (USA). — [2] Bur. Mines Rept. Invest. 3591 (1941). — [3] Petroleum Processing **6**, 973 (1951). — [4] Analyt. Chemistry **25**, 556 (1953); vgl. diese Z. **144**, 66 (1955).
K. MACHNER

Ein Verfahren zur raschen quantitativen Bestimmung der Hauptbestandteile technischer Phenolgemische mit einfachsten Mitteln hat L. RAPPEN[1] ausgearbeitet. Untersucht werden Mischungen von Phenol, Kresolen, Dimethylphenolen und die in höheren Fraktionen enthaltenen Verbindungen 2,3,5-Trimethylphenol und Methyläthylphenol. Die Erstarrungskurven solcher Gemische weisen Unregelmäßigkeiten auf, die auf der Bildung von Additionsverbindungen beruhen. Solche Verbindungen eignen sich für die Analyse der Gemische. Zum Beispiel wird Phenol mit 2,5-Lutidin, o-Kresol mit Lepidin und m-Kresol mit Harnstoff umgesetzt. Die Bestimmungen sind nur möglich, wenn das betreffende Phenol in hoher Konzentration, nämlich zwischen 60 und 90% vorliegt. Daher muß der Probe eine bekannte Menge des zu bestimmenden Phenols zugesetzt werden. Der Wassergehalt darf nicht über 0,5% liegen. Bei der Bestimmung von Dimethylphenolen soll das Gemisch möglichst phenolfrei sein, der Gehalt an Kresolen darf höchstens 20% betragen. Andernfalls muß die Hauptmenge an Phenol und Kresol vorher abdestilliert werden. — Die Schwankungen betragen meist nicht mehr als 1% abs. — *Ausführung.* Die Probe und die Menge an zugesetzten Phenol soll etwa 20 g betragen. Die Mischungen verflüssigt man durch Erwärmen im Reagensglas, gibt etwa 8 g frisch entwässerten Gips hinzu[2] und läßt unter Rühren mit dem Thermometer, wobei man vermeidet, die Wand zu berühren, erstarren. Man erhält zunächst nur einen Annäherungswert. Dann erhitzt man die Substanz wieder um 15—20° C über ihren Schmelzpunkt, fügt 3 g Gips und 0,1 g Impfkristalle, die man vorher dem erstarrten Gemisch entnommen hat, hinzu und ermittelt erneut den Erstarrungspunkt. Die Operation

wird zwei- bis dreimal wiederholt. Den Gehalt an dem gesuchten Phenol entnimmt man empirisch aufgestellten Kurven oder Tabellen. — Die Reinigung der zugesetzten Verbindungen wird ausführlich beschrieben.

[1] Brennstoff-Chem. **39**, 65—74 (1958). Ges. Teerverwertung mbH, Duisburg-Meiderich. — [2] MARX u. L. RAPPEN: Brennstoff-Chem. **36**, 225 (1955). G. DENK

Über eine spektroskopische Konformationsanalyse von trans-1,2-Dichlorcyclohexan bzw. trans-1,2-Dibromcyclohexan berichten P. KLAEBOE, J. J. LOTHE und K. LUNDE[1]. Die Verff. nehmen hierzu die IR-Spektren und Ramanspektren der genannten Verbindungen in Lösungsmitteln verschiedener Polarität auf. Es wird u. a. Cyclohexan mit DK = 2,1 und Nitromethan mit DK = 39,4 verwendet. Sodann werden die Extinktionswerte der einzelnen Maxima nach Abzug des etwaigen Hintergrundes unter Berücksichtigung der Konzentration und der Dichte der Lösungen berechnet. Bei Gegenüberstellung der Extinktionswerte der einzelnen Maxima zu den DK-Werten der Lösungsmittel können 3 Gruppen beobachtet werden: 1. Die Extinktionswerte nehmen mit wachsender Polarität des Lösungsmittels zu. Das betr. Maximum gehört der ee-Konformation an. 2. Die Extinktionswerte nehmen mit wachsender DK ab. Dieses Maximum gehört der aa-Konformation an. 3. Die Extinktionswerte ändern sich nicht. Dieses Maximum gehört zu aa und ee. Bei den oben angeführten Verbindungen betragen die Molenbrüche in Cyclohexan für die ee-Konformation 0,34 bzw. 0,19 und in Nitromethan 0,71 bzw. 0,63.

[1] Acta chem. scand. **11**, 1677—1691 (1957). Univ. Blindern-Oslo (Norwegen). G. KAINZ

Zur schnellen Bestimmung des Xanthogenatgehaltes von Viscoselösungen entfernen J. P. DUX und L. H. PHIFER[1] andersartige Schwefelverbindungen (Sulfid, Trithiocarbonat usw.) durch Ionenaustausch und messen von der gereinigten Cellulosexanthogenatlösung die UV-Absorption. — *Ausführung.* In ein Edelstahlrohr von ungefähr 2 cm lichter Weite und 20 cm Länge mit Siebboden preßt man etwa 6 g feuchtes stark basisches Austauscherharz (z. B. Amberlite IRA400) fest ein (damit keine Kanäle bleiben), füllt darüber 6—10 ml unverdünnte Viscose und drückt mittels Preßluft 3—4 ml hindurch, welche man verwirft, weil sie durch die Feuchtigkeit des Harzes verdünnt sind. Von dem nachfolgenden Filtrat wägt man 1 bis 3 Tropfen in einen bereits etwa 20 ml 0,1 n Natronlauge enthaltenden 50 ml-Meßkolben ein, löst und füllt bis zur Marke mit 0,1 n Natronlauge auf. 5 ml dieser Lösung verdünnt man weiter mit 0,1 n Natronlauge auf 250 ml und mißt davon die Absorption bei 303 mμ gegen reine 0,1 n Natronlauge. Da sich die Viscose allmählich zersetzt, ist die Messung bald vorzunehmen; durch Abkühlen auf 0° C kann man ihre Haltbarkeit verlängern. Zur Auswertung benötigt man die spezifische Absorption des Xanthogenates. Man erhält sie, indem man neben der UV-Absorption auch den Xanthogenatschwefel bestimmt, etwa durch Ermittlung des Gesamtschwefels der Viscose vor und nach dem Ausfällen des Cellulosexanthogenates mit gesättigter Natriumchloridlösung oder durch Fällen des durch Ionenaustausch gereinigten Xanthogenates mit Natriumzinkatlösung und Titration des Niederschlags mit Jodlösung nach O. SAMUELSON und F. GÄRTNER[2]. Auf diese Weise wird im Mittel von 19 Bestimmungen der molare Extinktionskoeffizient zu 15900 mit einem mittleren Fehler von 3% gefunden. — Eine Xanthogenatbestimmung nach der neuen Methode dauert nur 20 min. — Der gebrauchte Austauscher läßt sich mit Natronlauge nicht regenerieren; deshalb benutzt man jedesmal frisches Material.

[1] Analyt. Chemistry **29**, 1842—1845 (1957). Amer. Viscose Corp., Marcus Hook, Pa. (USA). — [2] Acta chem. scand. **5**, 596 (1951). F. NEUMANN

Über die Anwendung von radioaktiven Isotopen in der Faserforschung und -technik stellt H. J. White jr.[1] eindrucksvolle in der Literatur bekanntgewordene Beispiele aus der mechanischen und chemischen Textilbearbeitung, Papierherstellung, Kunstfaser-, Cellulose- und Wollforschung zusammen (29 Zitate).

[1] Analyt. Chemistry **29**, 1744—1747 (1957). Textile Res. Inst., Princeton, N. Y. (USA). F. Neumann

Für die Bestimmung der Phenol-Hydroxylgruppen in Phenolalkoholen und Resolharzen haben L. M. Šuter und Ja. P. Berkman[1] zwei Verfahren ausgearbeitet. Bei dem einen werden die gesamten *OH-Gruppen* erfaßt, indem man die Phenolaldehydharze mit Essigsäureanhydrid in Pyridinlösung acetyliert und den Verbrauch an Essigsäureanhydrid bestimmt. Das zweite Verfahren betrifft die Bestimmung der phenolischen Hydroxylgruppen allein neben alkoholischen Hydroxylgruppen durch Acylieren mit Nitrobenzolsulfochlorid. Man kann mit diesen Verfahren Phenol- und Methylolgruppen in Kondensationsprodukten von Phenolen mit Aldehyden bestimmen. — *Ausführung.* 1. Man wägt in tariertem Reagensglas (60—70×3—4 mm) etwa 0,0005 g-Äquivalente des Prüfstoffes ab, setzt 10—12 Tropfen dest. Essigsäureanhydrid hinzu, wägt wieder und fügt 18—20 Tropfen Pyridin (über BaO dest.) hinzu. Dann wird ein Glasstäbchen (7—10 mm) eingesetzt und zugeschmolzen. Man schüttelt bis zur völligen Auflösung und erhitzt 24 Std bei 70—80° C. Hierauf zerbricht man das Gläschen in einem 50 ml-Kölbchen, versetzt mit 2—3 ml kaltem CO_2-freiem Wasser (Zersetzung des Anhydrids), mischt $^1/_2$—1 min, setzt 6—8 ml Aceton (zwecks Auflösung des Esters) hinzu und fällt sofort den Ester mit 10—20 ml kaltem Wasser (in dünnem Strahl unter Umrühren). Anschließend titriert man die Aufschlämmung mit 0,1 n Natronlauge und Phenolphthalein. In einer Blindprobe bestimmt man die für die Neutralisation von 1 g Essigsäureanhydrid nötige Alkalimenge. Die Berechnung erfolgt nach der Formel: $\%OH = 1/e(ab/c - d)$ 0,17. Darin bedeuten a und c die eingewogenen Mengen Essigsäureanhydrid im Versuch und in der Blindprobe, b und d die ml 0,1 n NaOH-Lösung in Blindprobe und Versuch und e die Einwaage des Prüfstoffes. Die Bestimmungsfehler übersteigen nicht 2—3%. — 2. 0,0005 g-Äquivalente des Prüfstoffes, im 50 ml-Kölbchen eingewogen, werden mit 10—12 ml 0,1 n Natronlauge und 5—6 ml Aceton, weiter unter Umrühren mit 5 ml 5%iger Nitrobenzolsulfochloridlösung versetzt. Es bildet sich eine Trübung oder ein kristalliner Niederschlag von Arylsulfonat. Man läßt unter gelegentlichem Umrühren 5 min stehen, setzt eine zur Zersetzung des Sulfochloridüberschusses genügende Menge (0,1 n) Natronlauge hinzu und titriert nach 20—30 min (Umrühren) den Alkaliüberschuß mit 0,1 n Säure gegen Methylrot zurück. In einer Sonderprobe bestimmt man die Alkalimenge, die zur vollen Hydrolyse von 5 ml Sulfochlorid erforderlich ist. Die Berechnung erfolgt ähnlich wie oben. Die Genauigkeit entspricht der des obigen Verfahrens.

[1] Ukrain. chim. Ž. **23**, 669—674 (1957) [Russisch]. Polytechn. Inst., Lwow-Lemberg. A. v. Wilpert

Polymethylole. Mit der Bestimmung der Kondensationsprodukte von Cyclohexanon und Formaldehyd, nämlich *Tetramethylol-2,2,6,6-cyclohexanon-1 (Tetron)* und *Tetramethylol-2,2,6,6-cyclohexanol-1 (Tetmol)*, in Gegenwart der übrigen bei der Darstellung anwesenden oder entstehenden Verbindungen befassen sich L. Kamphenkel und G. v. Hintzenstern[1]. Die Summe der beiden Polyalkohole ermittelt man am besten durch Oxydation mit Chromsäure in schwefelsaurer Lösung, wobei 1 Mol Tetron 7,0 Mole O_2 und 1 Mol Tetmol 7,5 Mole O_2 unter Bildung von je 1 Mol Glutarsäure und 5 Molen CO_2 verbraucht. Den Gehalt an Tetron im Gemisch findet

man durch Oxydation mit Hypojoditlösung, wobei 1 Mol Tetron 4 Mole O_2 benötigt. Die Begleitsubstanzen müssen, soweit sie bei den vorstehenden Reaktionen miterfaßt werden, bestimmt und berücksichtigt werden. — *Arbeitsweise. Modifizierte Chromsäureoxydation* nach HEUBNER-STEINFELS[2]. Eine etwa 25 mg Gesamtpolyol enthaltende Einwaage löst man in Wasser, fügt 3 ml Hehnersche Dichromatlösung und 25 ml 25%ige Schwefelsäure hinzu, läßt 4 Std bei 95—100° C stehen, kühlt ab, versetzt mit 40—50 ml 0,1 n Natriumarsenitlösung und titriert bei 60—80° C in Gegenwart von Kaliumbromid mit 0,1 n Kaliumbromatlösung zurück (Indicator Methylorange). Den Dichromatüberschuß kann man auch jodometrisch ermitteln. Zur Berechnung des *Tetmol*gehaltes sind noch das Tetron, der Formaldehyd, das Cyclohexanon und die Ameisensäure zu bestimmen und entsprechend ihrem Dichromatverbrauch zu berücksichtigen. — *Hypojoditmethode* nach G. ROMIJN[3]. Zu der ebenfalls etwa 25 mg enthaltenden Lösung gibt man 50 ml 0,1 n Jod-Jodkaliumlösung und 20 ml 10%ige Kalilauge, läßt verschlossen 4—6 Std unter Lichtausschluß stehen, säuert mit 10 ml 25%iger Schwefelsäure an und titriert mit Thiosulfat. Vom verbrauchten Jod sind die dem Formaldehyd und dem Cyclohexanon entsprechenden Jodmengen vor der Berechnung des *Tetrons* abzuziehen. — Zur Bestimmung der *Ameisensäure* destilliert man die Probe in Gegenwart von 50 ml 50%iger Phosphorsäure mit Wasserdampf von 130° C solange, bis das Destillat nicht mehr sauer reagiert, und titriert dieses mit 0,1 n Natronlauge (Indicator Phenolphthalein). Man kann die Ameisensäure auch nach H. MÄDER[4] durch Bromoxydation (48 Std bei Raumtemperatur) bestimmen, muß dann aber den mitreagierenden Formaldehyd und das Cyclohexanon berücksichtigen. — Den *Formaldehyd* bestimmt man maßanalytisch mit Dimedon nach D. VORLÄNDER[5], das *Cyclohexanon* nach W. KRAUSE[6], wobei der Formaldehyd miterfaßt wird und berücksichtigt werden muß.

[1] Chem. Techn. **9**, 704—710 (1957). Inst. Chem. Technol. d. Plaste, Leipzig. — [2] BAUER-MOLL: Organische Analyse, 3. Aufl. S. 104. Leipzig 1954. — [3] Diese Z. **36**, 349 (1897). — [4] Dtsch. Apotheker-Ztg. **27**, 746 (1912); vgl. diese Z. **52**, 388 (1913). — [5] Diese Z. **77**, 241 (1927). — [6] Pharm. Zentralhalle Deutschland **90**, 218 (1951); vgl. diese Z. **136**, 58 (1952). F. NEUMANN

Zur Trennung von Dextrose und Maltose in stärkeverarbeitenden Produkten benutzen S. J. PATTERSON und R. I. SAVAGE[1] die selektive Desorption an Aktivkohlesäulen („Activated Charcoal", Säure gewaschen, British Drug Houses Ltd.). Die Bestimmung der Zucker in den Eluaten erfolgt dabei nach einer von M. SOMOGYI[2] empfohlenen Methode, wobei die Natriumsulfatkonzentration des entsprechenden Reagenses etwas herabgesetzt wird. — *Säule.* Die Adsorptionssäule ist etwa 15 cm lang und hat einen Durchmesser von 1,9 cm. Sie wird von fließendem, temperiertem Wasser umspült. An das untere Säulenende kann Vakuum angelegt werden, damit eine Fließgeschwindigkeit von 100 ml/40—50 min erreicht wird. Eine Aufschwemmung von 0,1 g Kieselgur (Metasil A) in Wasser wird auf den Baumwollpfropfen am unteren Ende der Säule geschüttet. Darauf gibt man 7 g einer Mischung gleicher Gewichtsteile Aktivkohle und Kieselgur mit Wasser in die Säule und zieht mit leichtem Vakuum die Flüssigkeit ab. Ein Rundfilter bedeckt die Säulenfüllung, mit 100 ml Wasser wird nachgespült. — *Trennung.* 5 ml der Probenlösung (ungefähr 10 mg wasserfreie Maltose enthaltend) werden auf die Säule gegeben. Nach dem Eindringen der Flüssigkeit und dem Nachspülen wird bei konstanter Temperatur (zwischen 10° und 40° C) mit Wasser so lange gewaschen, bis das die Dextrose enthaltende Eluat 95—100 ml umfaßt. Nun wird im gleichen Volumen nach dem Wechseln der Vorlage mit einer 7 vol-%igen wäßrigen Äthanollösung die Maltose gesammelt. — Die Elution der Zucker — vor allem der Maltose — bezüglich des

Durchbruchanfangs und der Durchbruchintensität ist für verschiedene Säulenfüllungen von Aktivkohle nicht reproduzierbar. Es wird deshalb vor Routinemessungen stets die Durchführung einer Testtrennung empfohlen. Temperatur und Eluatvolumen können danach sinngemäß gewählt werden.

[1] Analyst (London) **82**, 812—818 (1957). The Laboratory, Custom House, London, E.C. 3 (England). — [2] J. biol. Chemistry **160**, 61 (1945), **195**, 19 (1952); vgl. diese Z. **138**, 294 (1953). D. Jentzsch

Zur Bestimmung des Ammoniakgehaltes von Tabakextrakten empfiehlt P. Tolnay[1] die Mikrodiffusionsmethode, um statt der langwierigen, oft durch Nicotin verfälschten Vakuumdestillation, eine fast automatische, zu Serienbestimmungen geeignete Methode benutzen zu können. An Stelle der originalen Conway-Gefäße werden Petri-Schalen von 7 cm ∅ verwendet. In diesen werden auf Glasdreifüße Veraschungsschalen aus Porzellan gestellt und nach Eingießen der Lösungen werden die Petri-Schalen durch Auflegen warmer Glasplatten auf den paraffinierten Rand luftdicht abgeschlossen. Vom in üblicher Weise bereiteten Tabakextrakt (aus 0,5—1 g Tabakpulver in 200 ml) gibt man 2 ml in die Petri-Schale. In das Porzellanschälchen kommen 1,5 ml 0,001 bzw. 0,002 n Salzsäure. Der Tabakextrakt wird mit 1 ml gesättigter Kaliumcarbonatlösung alkalisiert und die vorgewärmte Glasplatte sofort aufgelegt. Das entbundene Kohlendioxyd fördert das Austreiben des Ammoniaks aus der Lösung. Die Versuche ergeben, daß bei Raumtemperatur 6 Std genügen, um das Ammoniak mit der Säure zu binden. Der Säureüberschuß wird mit 0,002 n Bariumhydroxydlösung zurückgemessen. In Modellversuchen mit Ammoniumsulfat sind von den angewandten 10—250 μg Ammoniak 94—102% zurückgewonnen worden und bei Tabakextrakten mit hohem Nicotingehalt 91—104%. Der mittlere Fehler des Mittelwertes beträgt demnach 0,1—0,9 μg. Die Methode ermöglicht die Bestimmung des Ammoniakgehaltes mit derselben Genauigkeit wie die Makromethode, ist aber bedeutend einfacher, zu Serienanalysen geeignet und beinahe automatisch. Die mit Tashiro-Indicator versetzten Maßlösungen werden nach der Vorschrift von Conway bereitet.

[1] Agrokém. és talajtan **6**, 155—162 (1957) [Ungarisch]. (Mit dtsch. Zus.fass.) Inst. industr. Tabakforsch., Budapest. J. Plank

In Untersuchungen über die polarographische Bestimmung von Nicotin in verschiedenen Tabakpflanzen beschäftigen sich P. Nangniot und N. Melamed[1] vor allem mit der Nicotinbestimmung in Nicotiana rustica und, da sich auch Nornicotin polarographieren läßt, auch mit der Simultanbestimmung von Nicotin und Nornicotin in Nicotiana tabaccum. — *Zur Bestimmung beider Alkaloide* werden 10 g trockenes Tabakpulver mit 20 ml einer Mischung aus 75 ml 33%iger Natronlauge und 25 ml 94%igem Alkohol übergossen. Nacheinander werden 50 ml Äthyläther und 50 ml Petroläther (Kp 40—60° C) zugesetzt, dann wird verschlossen 1 Std kräftig geschüttelt. Nach Klärung (30 min) werden 50 ml Ätherextrakt entnommen und mit 50 ml 0,1 n Salzsäure 3—4 min geschüttelt. Die Säurephase enthält dann sämtliches Nicotin und Nornicotin. 1—2 ml dieser Lösung werden zur Polarographie entweder mit 50 ml 0,2 n Essigsäure-Natriumacetat-Pufferlösung (p_H 3,5) oder besser mit 50 ml Britton-Robinson-Pufferlösung vom p_H-Wert 10,6 aufgenommen, in diesem Fall noch mit 5 ml 0,2%iger Gelatinelösung versetzt und auf 100 ml aufgefüllt. Nach Behandlung mit Stickstoff während 10 min wird im Gefäß nach Kalousek polarographiert ($m^{2/3} t^{1/6} = 2{,}34$ mg$^{2/3}$ sec$^{-1/6}$ bei 0 Volt). Die Stufe bei —1,26 bzw. —1,79 V gegen die gesättigte Kalomelelektrode wird vermessen. Ihre Höhe zeigt die Summe beider Alkaloide an. — Soll *Nicotin* allein bestimmt werden,

so werden 5 ml der Säurephase mit 30%iger Natronlauge neutralisiert (Phenolphthalein) und mit 2 ml 20%iger Essigsäure, schließlich mit 0,5 g Natriumnitrit versetzt. Nach der Nitrosierung des Nornicotins (20 min) wird mit 30%iger Natronlauge alkalisiert und nach C. V. Bowen und W. F. Bartel[2] 20—30 min mit Wasserdampf destilliert. Das an Nornicotin freie Destillat, in zur Herstellung der Britton-Pufferlösung benötigter Säure aufgefangen, wird dann beim p_H-Wert 10,6 polarographiert.

[1] Chim. analytique **40**, 3—7 (1958). Inst. Agron. de l'Etat, Gembloux (Belgien). — [2] Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **15**, 740 (1943). K. Cruse

3. Analysenmethoden auf dem Gebiete der Pharmazie

Für die komplexometrische Titration von Wismut in pharmazeutischen Präparaten bietet *Xylenolorange* nach J. S. Faber und G. W. Kaufmann[1] Vorteile gegenüber anderen Indicatoren. Die Probelösung wird bei p_H 2,4 mit einer Lösung von Dinatriumäthylendiamintetraacetat (ÄDTA) versetzt und der Überschuß daran mit Thoriumnitratlösung gegen Xylenolorange zurücktitriert, wobei sich ein Thoriumxylenolorangekomplex bildet, der bei 538 mμ ein Absorptionsmaximum hat. — *Ausführung.* Die Probe mit etwa 150 mg Bi löst man mit Salzsäure oder schließt sie mit Salpetersäure und Wasserstoffperoxyd auf, läßt 4 n Natronlauge bis zur beginnenden Fällung zutropfen und fügt 25 ml 0,05 m ÄDTA-Lösung und eine Pufferlösung, die 2 m an Monochloressigsäure und 1 m an Natriumacetat ist und den p_H-Wert 2,4—2,6 hat, hinzu. Ein etwa entstehender Niederschlag von Bi-ÄDTA wird durch Erwärmen wieder gelöst. Dann gibt man 5 Tropfen einer 0,1%igen Lösung von Xylenolorange in 70%igem Äthanol oder Wasser hinzu und titriert das überschüssige ÄDTA mit 0,05 m Thoriumnitratlösung bis zum Umschlag von Gelb nach Rotviolett. — Für eine Anzahl von pharmazeutischen Produkten werden genaue Einzelvorschriften gegeben.

[1] Pharmac. Weekbl. **93**, 164—175 (1958) [Holländisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Rijksuniv. Groningen (Holland). G. Denk

Die gaschromatographische Analyse der Schleichschen Mischung zur Anaesthesie (66,7 Gew.-% Äther, 22,2% Chloroform, 11,1% Äthylchlorid) wird von L. Domange und S. Longuevalle[1] an Silicon E 301 auf Celite (30%) ausgeführt. Verff. arbeiten bei 36° C mit N_2 als Trägergas (0,6 l/min) unter reduziertem Druck (Eingangsdruck 325 mm Hg, Ausgangsdruck 100 mm Hg); die Aufgabemenge beträgt etwa 0,02 ml. Die Retentionszeiten betragen unter diesen Umständen 3 (Äthylchlorid), 5,5 (Äther) und 12 min (Chloroform). Die Flächen unter der Registrierkurve werden als Produkt von Höhe und Halbwertsbreite ermittelt. Die Flächenverhältnisse für je zwei Komponenten sind den entsprechenden Konzentrationsverhältnissen exakt proportional, so daß mit Hilfe einer Eichgeraden, die an bekannten Gemischen bestimmt wird, die Berechnung der Analyse möglich ist. Bei Einzelmessungen betragen die Fehler etwa 5%.

[1] Ann. pharmac. franç. **15**, 448—454 (1957). Lab. Nat. Contrôle Méd., Paris (Frankreich). G. Bergmann

Zur Untersuchung künstlicher und natürlicher Farbstoffe in Arzneimitteln verwendet G. Bussmann[1] die *Chromatographie an Aluminiumoxydplatten* nach M. Mottier und M. Potterat[2]. Es handelt sich im wesentlichen um Zusätze zu Dragées und Sirupen, während Tabletten, Suppositorien und Salben seltener auf die beigemengten Farbstoffe zu prüfen sind. Farbige Dragéeüberzüge werden mit

Wasser abgewaschen, Sirupe direkt verwendet. Man setzt Puffer zu, schüttelt mit Chinolin aus, verdünnt die organische Phase mit Äther und kann nun den Farbstoff mit wenig Wasser reextrahieren. Da so manche Farbstoffe als Säuren anfallen können, muß die Lösung oder der Startpunkt natronalkalisch gemacht werden. Die Chinolinmethode kann gelegentlich versagen, wenn nämlich der Farbstoff (z. B. Bordeaux B) von Eiweißstoffen gebunden wird (z. B. in Sirup mit Pepsin und Pankreatin). In einem Vergleich zwischen Papier- und Plattenchromatographie wird ausgeführt, daß der Arbeitsaufwand für beide Methoden nahezu gleich ist. Als Vorteil werden die kurzen Laufzeiten bei der Plattenchromatographie bezeichnet. Oft ergänzen sich beide Methoden. Echtrot E und Echtgelb R aus Gelatinekapseln lassen sich nur auf Papier mit 3%iger Natriumchloridlösung trennen. Die wasserlöslichen natürlichen Farbstoffe, die häufig in Arzneimitteln enthalten sind, lassen sich mit Chinolin ausschütteln, sie werden durch Chromatographie auf Aluminiumoxydplatten identifiziert. Cochenille, Anthocyan, Zuckercouleur, Chlorophyllin bleiben am Startpunkt sitzen. Die ersten drei wandern am Papier in wäßrig-ammoniakalischer Citratlösung, während Chlorophyllin auch hier am Startpunkt bleibt. Anwesende anorganische Pigmente sammeln sich beim Extrahieren an der Phasengrenze.

[1] Schweiz. Apotheker-Ztg. **95**, 915—919 (1957). Interkant. Kontrollstelle f. Heilmittel, Bern (Schweiz). — [2] Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. (Bern) **43**, 118, 123 (1952); **44**, 192, 293 (1953); **47**, 372 (1956); Anal. chim. Acta (Amsterdam) **13**, 46 (1955); vgl. diese Z. **144**, 282 (1955); **150**, 394 (1956). D. Jentzsch

Ein colorimetrisches Verfahren zur Bestimmung von Chloral schlagen O. P. Malhotra und V. D. Anand[1] vor. — *Ausführung.* Man gibt in einen 50 ml-Kolben 5 ml 40%ige Natronlauge, 10 ml farbloses technisches Pyridin, 2 ml Aceton und 5 ml der zu analysierenden wäßrigen Chloral(Ch)-Lösung, die zwischen 0,5 und 5 mg Ch enthalten soll, erhitzt den Ansatz unter ständigem Umschütteln 5 min lang auf dem siedenden Wasserbad und kühlt dann innerhalb von 1—2 min mit Wasser auf etwa 20° C ab. Nun trennt man die gefärbte Pyridinschicht ab, verdünnt sie mit Aceton auf 20 ml und ermittelt ihre Extinktion in einem Lovibond-Tintometer. Durch Vergleich mit der Lichtabsorption analog behandelter Ch-Standardlösungen kann der Ch-Gehalt der Probelösung bestimmt werden. Liegen nur geringe Mengen Ch (0,2—1 mg) vor, so verwendet man an Stelle von technischem reines Pyridin, das bei Anwesenheit gleicher Mengen Ch gegenüber dem technischen Produkt eine wesentlich höhere Farbintensität ergibt. Gegebenenfalls anwesende Salzsäure sowie Äthanol oder Dichloracetaldehyd stören die Bestimmung nicht.

[1] J. Indian chem. Soc. **34**, 501—504 (1957). Hindu Univ., Banaras (Indien).
K. Söllner

Die Bestimmung von Methylphenylmalonat in Anwesenheit von Methylphenyläthylmalonat gelingt nach F. Jančík und B. Buděšínský[1] auf Grund der verschiedenen Hydrolysegeschwindigkeit der beiden Verbindungen. Es ist allerdings notwendig, die Einwaage der Probe (200 mg ± 5 mg) und die Temperatur (21° C) stets genau gleichzuhalten. — *Ausführung.* Man löst die Einwaage in 10 ml Äthanol und verseift im Laufe von 30 min mit genau 25 ml 0,1 n NaOH-Lösung, wobei das auf genau 21° C gehaltene Gemisch mechanisch gerührt wird. Das überschüssige NaOH wird dann mit 0,1 n Schwefelsäure unter Anwendung von Phenolphthalein als Indicator titriert. Der Zusammenhang zwischen dem Verbrauch von 0,1 n NaOH-Lösung und der Menge von Methylphenylmalonat ist in einer Tabelle angegeben. Die Methode hat sich gut bewährt; ihr Bestimmungsfehler beträgt etwa ± 2%.

[1] Československ. Farmacie **6**, 590—592 (1957) [Tschechisch]. (Mit dtsch. u. engl. Zus.fass.) Forsch.-Inst. f. Pharm. u. Biochem. Prag. Z. Stejskal

Eine chromatographisch-colorimetrische Bestimmungsmethode für Capsaicin (CA) in Paprikaöl und anderen Paprika-Produkten haben J. Holló, J. Gál und J. Sütö[1] ausgearbeitet. — *Verfahren.* Man zieht eine 30 cm lange und 1 cm starke Glasröhre an einem Ende in einer Länge von 2 cm auf eine lichte Weite von 1 bis 1,5 mm aus, füllt sie mit 10 g Aluminiumoxyd II nach Brockmann und befeuchtet die Kolonne mit 10 ml Xylol, wobei man die Röhre mittels eines indifferenten Gases unter einen Druck von 80—100 mm Quecksilber setzt. Dann bringt man etwa 25—40 mg (genau gewogen) des in 1—1,5 ml Xylol gelösten Analysenmateriales auf die Spitze der Kolonne und eluiert mit Xylol die Begleitstoffe, bis dieses farblos abläuft. Durch anschließendes Eluieren mit 20 ml Chloroform wird nun das CA in Lösung gebracht. Nach dem Einengen der Chloroformlösung auf 5 ml versetzt man dieses Konzentrat mit 30 ml Petroläther und schüttelt die Mischung mit 10 ml 0,1 n Natronlauge, dann mit 10 ml Wasser aus. Die vereinigten wäßrig-alkalischen Auszüge neutralisiert man mit 0,1 n Salzsäure und füllt sie mit Wasser auf 100 ml auf. 10 ml dieser Lösung versetzt man mit 3 ml Thériault-Puffer[2], wobei sie sich auf p_H 8 einstellt, dann mit der alkoholischen Lösung von 1,0 mg Dibromchinonchlorimid, ergänzt mit Wasser auf 50 ml und ermittelt nach 30 min langem Stehen die Extinktion der Lösung im Pulfrich-Photometer. Durch Vergleich mit einer unter Verwendung von reinem CA unter gleichen Bedingungen hergestellten Eichkurve kann der Alkaloidgehalt des Analysenmateriales abgelesen werden.

[1] Fette u. Seifen **59**, 1048—1049 (1957). Univ. Budapest (Ungarn). — [2] Ind. Engng. Chem. **21**, 4, 343 (1929). K. Söllner

Spuren von m-Aminophenol (MAP) in der p-Aminosalicylsäure (PAS) bestimmen O. Hrdý und H. Petříková[1] photometrisch auf Grund der Reaktion von Phenolen mit Diäthyl-p-phenylendiamin in einem oxydierenden Milieu. — *Ausführung.* Zu 5 ml der Lösung des Na-Salzes von PAS, die etwa 25—100 μg MAP enthält, werden 2 ml 0,2%iger Diäthyl-p-phenylendiaminsulfatlösung, 2 ml n NH_4OH-Lösung und 10 ml Benzol zugesetzt. Nach der Zugabe von 2 ml 2%iger $K_3[Fe(CN)_6]$-Lösung wird der entstandene Farbstoff (wahrscheinlich ein Stoff von Indamincharakter) in das Benzol ausgeschüttelt; die abgetrennte Benzolschicht wird mit einem Gemisch von 3 ml Wasser und 2 ml n Ammoniak gewaschen und mit wasserfreiem Natriumsulfat entwässert. Die Extinktion wird dann bei 550 mμ (Absorptionsmaximum) gemessen. PAS bildet dabei auch einen Farbstoff, der aber nicht in das Benzol übergeht.

[1] Československ. Farmacie **6**, 587—589 (1957) [Tschechisch]. (Mit dtsch. u. engl. Zus.fass.) Staatsanst. f. Arzneimittelkontrolle, Prag. Z. Stejskal

Zur quantitativen Bestimmung von Azulen im Öl von Matricaria Chamomilla empfehlen I. Ognianov und I. Lesseva[1] eine Methode, die sich gut für Reihenanalysen eignet. Das Azulen wird aus dem Öl mit Hilfe der Säulenchromatographie von allen störenden Substanzen abgetrennt und im Eluat photometrisch bestimmt. — *Arbeitsweise.* Je nach dem zu erwartenden Azulengehalt werden 0,1 bis 0,5 g der zu untersuchenden Ölprobe in 4—5 ml frischdestilliertem, trockenem Benzol gelöst und durch eine Säule (⌀ 15 mm) filtriert, die mit 15 g Aluminiumoxyd nach Brockmann (Aktivität II—III) bepackt ist. Mit einigen Millilitern Benzol wird nachgewaschen. Das Eluat (höchstens 10—15 ml) wird in einem 20 ml-Meßkolben aufgefangen und mit Benzol zur Marke aufgefüllt (azulenreiche Öle werden entsprechend verdünnt). Man mißt die Extinktion der erhaltenen Farblösung im Pulfrich-Photometer (Filter S 61) unter Verwendung von 1 cm-Küvetten

und wertet an Hand einer mit reinem Azulen hergestellten Eichkurve aus. Das beschriebene Verfahren kann auch zur Analyse anderer azulenhaltiger ätherischer Öle, Rohmaterialien und pharmazeutischer Produkte herangezogen werden.

[1] Dokl. bolgarskoj Akad. Nauk **9**, H. 3, 33—36 (1956). Univ. Sofia (Bulgarien).
K. Machner

Über den Nachweis und die Bestimmung des Arzneimittels 2-Amino-4-methylpyridin (I) berichten C. Runti und S. Galinberti[1]. Vergleichsweise werden auch die analytischen Eigenschaften von 2-Amino-5-methylpyridin(II) und 2-Amino-6-methylpyridin(III) untersucht. Zum *Nachweis* können dienen: Die *Hydrochloride* (aus Äthanol + Äther kristallisiert), Schmelzpunkte I 175° C, II 189—190° C, III 158° C; das *I-Nitrat* (aus Äthanollösung mit Äther), farblose Blättchen Fp 139° C; das *I-Chloroplatinat*, mikrokristallin, orange, Fp 220° C (zers.); das *I-Pikrat* (aus Aceton), Fp 228—229° C; das *N,N-Dibenzoylderivat* (mit Benzoylchlorid) kristallin, Fp 182—83° C; *gefärbte Komplexe mit verschiedenen Metallen* [(man versetzt Lösungen der Chloride von Cu, Co, Bi oder Sb in 0,1 n Salzsäure, bzw. die Lösung von $ZnSO_4$ in 0,1 n Schwefelsäure mit der zu prüfenden Base und gibt einige NH_4SCN-Kristalle, bei $BiCl_3$ und $SbCl_3$ außerden etwas KJ zu), mit $CuCl_2$ werden I grüngelb-grau-kastanienbraun, II smaragdgrün-grau, III lasurblau; mit $CoCl_2$ I indigoblau, II violett wie Permanganat, III veilchenblau; mit $ZnSO_4$ I hell fleischfarben, II rosa, voluminös, III weißlich-rosig; mit $BiCl_3$ I scharlachrot, II rosarot, III rosa; mit $SbCl_3$ I gelb-orange, II und III citronengelb]; *Erhitzen mit Schwefel* zum Schmelzen, I, II und III Orangefärbung in Braun übergehend; die *UV-Spektren* der Basen und ihrer Chlorhydrate in wäßriger 10^{-5} m Lösung, Absorptionsmaxima I 232 mμ und 295 mμ, II 234 mμ und 307 mμ, III 230 mμ und 305 mμ. — *Spektrophotometrische Bestimmung.* Im Bereich von 1—10 μg I/ml ist das Beersche Gesetz bei 232 mμ oder 295 mμ streng erfüllt. Man mißt in 0,1 n salzsaurer Lösung und kann I auf diese Art z. B. in dem Arzneimittel *Ascensil* bestimmen.

[1] Univ. Studi Trieste Ist. Chim., Nr. **17**, 1—13 (1957). Univ. Triest (Italien).
O. Pollak von Emhofen

Zur Bestimmung von Isoniazid und Cycloserin bzw. Gemischen von beiden in Pharmaceutica messen J. M. Woodside, I. Piper und J. B. Leary[1] die Absorption einer Lösung in 0,1 n Salzsäure bei 219 und 272 mμ mit dem Beckman-Spektrophotometer, Modelle DU in 1 cm-Quarzzellen gegen 0,1 n Salzsäure. Das Beersche Gesetz ist für Cycloserin bei einer Konzentration von 2—25 μg/ml und für Isoniazid bei einer Konzentration von 3—15 μg/ml 0,1 n Salzsäure gültig. Bei 272 mμ absorbiert nur Isoniazid beträchtlich, Cycloserin gar nicht, bei 219 mμ ist die gemessene Absorption gleich der Summe der Einzelabsorptionen der beiden Verbindungen. Die Extinktion von Isoniazid ist bei 219 mμ 1,13 mal größer als bei 272 mμ. Die Berechnung gestaltet sich also wie folgt: *μg Isoniazid/ml* = beobachtete Absorption bei 272 mμ/Absorption einer Isoniazidstandardlösung (6 μg/ml) bei 272 mμ mal 6 = μg Isoniazid/ml. — Berechnung von *Cycloserin*. Beobachtete Absorption bei 272 mμ mal 1,13 = Isoniazidabsorption bei 219 mμ. Beobachtete Absorption bei 219 mμ — Isoniazidabsorption bei 219 mμ = Absorption von Cycloserin bei 219 mμ. Absorption bei 219 mμ/Absorption einer Cycloserinstandardlösung (10 μg/ml) mal 10 = μg Cycloserin/ml.

[1] J. Amer. pharmac. Assoc., sci. Edit. **46**, 729—731 (1957). Eli Lilly & Co, Indianapolis, Ind. (USA).
A. Mührdel

Eine Methode zur Bestimmung von 1-Isonicotinyl-2-isopropylhydrazin (Iproniazid) und verwandter Verbindungen in pharmazeutischen Zubereitungen beschreiben R. J. Colarusso, M. Schmall, E. G. Wollish und E. G. E. Shafer[1].

Bei der Reaktion von Iproniazid mit Molybdänsäure erhält man in Gegenwart von Aceton, das schon früher zum Stabilisieren der Farbkomponente angewendet worden ist[2], eine beständige rötliche Färbung. Ähnliche Verbindungen der allgemeinen Formel R'—CO—NHNHC—R, wobei R Alkyl oder Aryl und R' Pyridin bedeuten, ergeben Färbungen unterschiedlicher Intensität. Die Absorptionskurve der gefärbten Verbindung von Iproniazid zeigt nach 5—10 min Reaktionsdauer ein Maximum bei 430 mμ und ein halb so hohes Maximum bei 535 mμ; für die colorimetrische Bestimmung ist daher die Messung bei 430 mμ von größerer Bedeutung. Die Eichkurve verläuft bei einem Gehalt von 40—200 μg Iproniazid der Untersuchungslösung bei den angegebenen Absorptionswerten linear. Es ist mit nur 0,2 ml Probelösung und etwa 3 ml Aceton unter Verwendung einer 1 cm-Küvette möglich, noch 10 μg Iproniazid zu bestimmen. Die Färbung ist mindestens 3 Std haltbar. — *Ausführung. Tabletten und Ampullen.* Von der zu untersuchenden Probe wägt oder mißt man eine Menge ab, die etwa 50 mg Iproniazid-Base mit dem Molekulargewicht 179,22 entspricht, überführt diese in einen 250 ml-Meßkolben, füllt bis zur Marke mit dest. Wasser auf und schüttelt bis zur Auflösung der Substanz. Ungelöst bleibende Anteile können durch Zentrifugieren oder Filtrieren entfernt werden. Von dieser Probelösung gibt man 1 ml in eine 25 ml-Glasstopfenflasche, fügt genau 10 ml Aceton und 0,2 ml Ammoniummolybdatreagens hinzu (1 g Ammoniummolybdat in 99 g 10%iger Salzsäure [etwa 2,7 normal] gelöst), schüttelt vorsichtig, läßt mindestens 10 min stehen und mißt danach in einem Spektrophotometer oder photoelektrischen Colorimeter bei 430 oder 535 mμ. Unter denselben Versuchsbedingungen werden ein Leerversuch mit 1 ml dest. Wasser und ein Versuch mit 1 ml einer Standardlösung angesetzt, die wie folgt hergestellt wird: 75 mg Iproniazid-Phosphat mit dem Molekulargewicht 277,22 und einem Schmelzpunkt von 178—179° C werden in einen 250 ml-Meßkolben eingewogen und in Wasser gelöst; danach füllt man bis zur Marke mit Wasser auf. — *Sirupe.* Die Herstellung der Probelösung und der Standardlösung erfolgt in der für Tabletten angegebenen Weise. *Lösung A* (Probe- und Standardlösung): In einen 50 ml-Meßkolben pipettiert man 20 ml Standardlösung und 20 ml Probelösung, verdünnt mit dest. Wasser bis zur Marke und vermischt den Kolbeninhalt. *Lösung B* (Probelösung): In einen 50 ml-Meßkolben pipettiert man 20 ml der Probelösung, füllt mit dest. Wasser bis zur Marke auf und vermischt. — In eine 25 ml Glasstopfenflasche gibt man nacheinander 1 ml der Lösung B, 10 ml Aceton und 0,2 ml Ammoniummolybdatreagens. Nach Umschwenken und vorsichtigem Schütteln läßt man die Mischung mindestens 10 min stehen. Auch hier werden unter denselben Versuchsbedingungen ein Leerversuch mit 1 ml dest. Wasser und ein Versuch mit 1 ml der Lösung A durchgeführt. Die Messung der Lösungen wird im Spektrophotometer bei 430 mμ vorgenommen.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 62—65 (1958). Hoffmann-La Roche Inc., Nutley, N. Y. (USA). — [2] Bernhart, D. N., u. A. R. Wreath: Analyt. Chemistry **27**, 440 (1955); vgl. diese Z. **149**, 289 (1956). B. Schühlein

Das 1,3-Dimethyl-4-amino-5-nitrosouracil bildet nach der Feststellung von O. Manoušek, M. Konupčík und J. Davídek[1] in gepuffertem saurem oder alkalischem Medium eine polarographische Stufe, deren Halbwellenpotential bei p_H 6,7 den Wert von —0,44 V besitzt. Man löst etwa 0,04 g Probe in heißem Wasser und füllt auf 100 ml auf. 2 ml dieser Lösung verdünnt man mit 8 ml der Phosphatpufferlösung (p_H 6,7), vertreibt den Sauerstoff mit einem Strom von Stickstoff und polarographiert. Die Ergebnisse stimmen mit den Resultaten der jodometrischen Bestimmung überein. Die beschriebene Methode hat sich hauptsächlich in der

Zwischenproduktskontrolle bei der Coffeinsynthese bewährt. Bei Serienanalysen betragen die Bestimmungsfehler ± 2—3%.

[1] Československ. Farmacie **6**, 593—594 (1957) [Tschechisch]. (Mit dtsch. u. engl. Zus.fass.) Forsch.-Inst. f. Nahrungsmitteltechnologie, Prag, und Farmakon, Olmütz (ČSR). Z. Stejskal

Über die Bestimmung von Pyrimethamin (2,4-Diamino-5-p-chlorphenyl-6-äthylpyrimidin [I]) in pharmazeutischen Zubereitungen berichtet R. E. A. Drey[1]. *Liegt I allein vor*, so erfolgt seine Bestimmung gravimetrisch. Man wägt die etwa 50 mg I entsprechende Menge gepulverter Tabletten ab, übergießt das Pulver mit 40 ml 5%iger Schwefelsäure, erwärmt unter Rühren 30 min lang auf etwa 50° C, filtriert und wäscht den Filterrückstand 2mal mit je 20 ml 5%iger Schwefelsäure. Nach Zusatz von 40 ml Wasser erhitzt man zum Sieden, fügt langsam unter Rühren 8 ml 5%ige wäßrige Phosphorwolframsäurelösung zu, erhitzt unter Rühren weitere 2 min und läßt kühlen und absitzen. Nach 1 Std filtriert man durch einen Glassintertiegel Nr. 4, wäscht 3mal mit je 20 ml 2%iger Schwefelsäure, dann 3mal mit je 20 ml Wasser, trocknet 2 Std bei 50° C (oder 4 Std über P_2O_5 im Vakuum), dann 1,5 Std bei 110° C und wägt den Rückstand. 1 g entspricht 0,2040 g I, die Standardabweichung des Mittels beträgt 0,094%. — *I mit Chinin.* Man übergießt 20 Tabletten mit 300 ml 0,1 n Salzsäure, erhitzt bis zum Zerfall der Tabletten auf 50° C, setzt das Erhitzen 1,5 Std fort, kühlt, filtriert durch ein Glasfilter Nr. 3, wäscht mit 0,1 n Salzsäure nach und ergänzt das Filtrat mit der gleichen Säure auf 500 ml. Dann verdünnt man 10 ml des Filtrates mit 0,1 n Salzsäure auf 500 ml und bestimmt die optische Dichte der Verdünnung in einer 1 cm-Quarzküvette bei 270,5 mμ (d_1). Weitere 25 ml der Lösung verdünnt man mit 0,1 n Salzsäure auf 200 ml und ermittelt die Extinktion dieser Lösung unter gleichen Bedingungen bei 347 mμ (d_2). Das Gewicht des wasserfreien Chinindihydrochlorides in Milligrammen je Tablette beträgt: $742{,}9 \cdot d_2$, das von I: $39{,}432 \cdot d_1 - 40{,}076 \cdot d_2$. — *Enthalten die Tabletten neben I noch Sulfaguanidin*, so extrahiert man 0,6 g der gepulverten Masse unter 30 min langem Schütteln mit 40 ml frisch destilliertem Chloroform (Chlf), filtriert durch Whatman-Papier Nr. 1, wäscht Rückstand und Filter mit 20 ml, dann mit 10 ml Chlf und verdampft zur Trockne. Den Rückstand löst man in einer Mischung von 100 ml 0,1 n Salzsäure und 10 ml Essigsäure, verdünnt mit 0,1 n Salzsäure auf 500 ml und bestimmt die Extinktion dieser Verdünnung bei 272,5 mμ gegen 0,1 n Salzsäure als Blindprobe. Die spezifische Extinktion von I bei 272,5 mμ beträgt 320. Das Sulfonamid kann nach der Methode der British Pharmacopoeia oder durch Bestimmung des Schwefelgehaltes ermittelt werden. — Außerdem beschreibt Verf. die *Identifizierung von I* als Reineckat und als 2,4-Diacetylderivat. — Weiterhin wird die *papierchromatographische Bestimmung von I* erwähnt; als Lösungsmittel dient dabei n-Butanol-Wasser-Citronensäure (50 ml/50 ml/1 g). Es wird ein mit 5%iger Natriumdihydrogencitratlösung imprägniertes Papier benutzt, die Flecke werden mit weinsaurer Kaliumjodowismutatlösung entwickelt.

[1] J. Pharmacy Pharmacol. **9**, 739—746 (1957). Wellcome Chem. Works, Dartford. Kent (England). K. Söllner

Alkaloide. *Über die Identifizierung von Alkaloiden in Tinkturen und Extrakten* auf papierchromatographischem Wege berichten J. Reichelt und M. Sarsunova.[1] Bei Anwendung des Systems von A. Zaffaroni mit Formamid als stationärer Phase und Chloroform/Toluol oder Benzol als mobiler Phase ist nach Angaben der Verff. eine größere Belastung der Chromatogramme möglich als bei den klassischen Systemen. Die Alkaloide trennen sich gut von den Ballaststoffen ab, die meist am Startpunkt zurückbleiben oder mit der Lösungsmittelfront wandern. — *Arbeitsweise.* Während man Tinkturen ohne vorherige Isolierung der Alkaloide auf das

Papier bringt, löst man Extrakte vor dem Auftragen in 60%igem Äthylalkohol. Ist jedoch die Menge der Ballaststoffe sehr groß, oder hat der Alkaloidgehalt durch langes Lagern stark abgenommen, dann ist eine Extraktion der Alkaloide aus den alkalisch gemachten Präparaten erforderlich. Die Verff. arbeiten nach der absteigenden Methode in Kammern von 10×25×47 cm bei einer Temperatur von 18° C (± 2°) und verwenden dabei Whatman-Papier Nr. 1 oder die Papiersorte Schl. & Sch. Nr. 2043b. Die Menge des aufgetragenen Präparats entspricht etwa 25—100 μg des Hauptalkaloids. Die Elution wird vergleichend in folgenden Systemen durchgeführt: n-Butanol/Eisessig/Wasser (5 : 1 : 5); Formamid (mit 8% Ammoniumformiat) als stationärer Phase und Chloroform/Toluol (2 : 3) oder Chloroform/Benzol (2 : 3) als mobiler Phase. Die Originalarbeit enthält eine Tabelle mit R_f-Werten der Hauptalkaloide einiger galenischer Präparate.

[1] Pharmac. Weekbl. **93**, 159—164 (1958). Forsch.-Inst. Heilpflanzen, Prag und Kreisapothekenleitung Bratislava (ČSR). B. Schühlein

Die Polarographie von Veratrumalkaloiden haben V. Preininger und F. Šantavý[1] untersucht, um die Angaben von E. J. Walaszek u. A. Pircio[2] zu überprüfen, daß nämlich im p_H-Bereich von 2,2—5,2 Jervin und Veratrosin zwei und Veratramin drei gut reproduzierbare Stufen geben sollen, die durch ihre Halbstufenpotentiale deutlich unterscheidbar seien. Die von den Verff. verwendeten papierchromatographisch reinen Alkaloide *Jervin, Cevin, Cevagenin, Veracevin (Protocevin)* und *Germin* wurden entweder in Citratpuffer (McIlvaine) oder im Puffer nach Britton und Robinson polarographiert. Es zeigte sich im gesamten p_H-Bereich in beiden Pufferlösungen, daß nur Jervin eine gut ausgebildete 2-Elektronenstufe liefert. Die Reduzierbarkeit ist sonach an die Ketogruppe gebunden, die in zur Doppelbindung konjugierter α, β-Stellung sich befindet. Walaszek und Pircio dürften daher ungereinigte Präparate untersucht haben. Die Jervin-Stufe verschiebt sich mit steigendem p_H-Wert um 61 ± 0,5 mV/p_H, entsprechend $E^{1/2} = -0{,}09$ V für p_H 0.

[1] Chem. Listy **52**, 140—141 (1958) [Tschechisch]. Univ. Olomouc (Olmütz) (ČSR). — [2] J. Amer. pharmac. Assoc., sci. Edit. **41**, 270 (1952). H. Freytag

---

5. Toxikologische Analyse

Zur papierchromatographischen toxikologischen Bestimmung basischer Gifte (Alkaloide) in biologischem Material benützen R. Bonnichsen, A. C. Machly und S. Nordlander[1] Papiere mit auf verschiedene p_H-Werte gepufferten Zonen. *Isolierung der Basen.* Man erhitzt das homogenisierte Organmaterial zur Aufspaltung von Addukten 1 Std lang mit Salzsäure, schüttelt es nach dem Abkühlen und Alkalisieren mit Amylalkohol aus, entfernt aus diesem die Gifte mittels 0,1 n Salzsäure und bringt sie schließlich in Chloroform, das man zur Trockene eindampft. Mit dem in wenig 75%igem Äthanol gelösten Rückstand beschickt man die Startpunkte. — *Chromatographierung.* Nach der Technik von M. Schmall, E. G. Wollish u. E. G. E. Schafer[2] bringt man auf Filtrierpapier insgesamt 19 streifenförmige Zonen mit Pufferlösungen im p_H-Bereich zwischen 7,0 und 3,0 an. Die Startpunkte liegen in der Zone p_H 7,0. Man entwickelt nach der üblichen Technik absteigend einmal mit Äther, ein zweites Papierchromatogramm mit Chloroform und besprüht nach dem Trocknen mit Dragendorff-Reagens bzw. bestrahlt die Papiere mit UV-Licht, wodurch die Lage der Substanzen gekennzeichnet wird. Diese bleiben bei der

Entwicklung auf der Zone mit dem für sie charakteristischen p_H-Wert stehen und können auf Grund ihrer Lage sowie ihres Verhaltens zu dem Sprühreagens und im UV-Licht identifiziert werden. Durch Eluierung der ausgeschnittenen Substanzflecken bzw. durch Ausmessen der Fleckengröße ist auch die quantitative Ermittelung der Stoffe durchführbar. Das Original enthält eine Tabelle mit der Zusammensetzung der Puffergemische, die alle aus Gemischen von 0,1 m Citronensäure und 0,2 m sekundärem Natriumphosphat bestehen, und zwei Verteilungsdiagramme für die Entwicklung mit Äther bzw. Chloroform für insgesamt 33 toxisch wirkende Basen.

[1] Acta chem. scand. (Kopenhagen) **11**, 1280—1282 (1957). Statens Rättskemiska Lab., Stockholm (Schweden). — [2] Analyt. Chemistry **28**, 1373 (1956); vgl. diese Z. **157**, 230 (1957). K. Söllner

Neue Extraktoren für die rasche Isolierung saurer oder basischer Giftstoffe aus biologischem Material für toxikologische Analysen beschreiben P. L. Kirk und Ch. L. Brown[1]. Für Extraktionen mit spezifisch schweren Lösungsmitteln dient Apparat Abb. 1. Das Lösungsmittel befindet sich am Boden des Extraktors (*s*) und wird durch einen Magnetrührer in Bewegung gehalten. Die zu extrahierende Flüssigkeit wird nach entsprechender Vorbereitung durch den Seitentubus in den Außenmantel eingefüllt (*o*), während sich im Innern angesäuertes oder alkalisiertes Wasser (*i*) zur Aufnahme der zu isolierenden Stoffe befindet. Die Extraktion mit Lösungsmitteln,

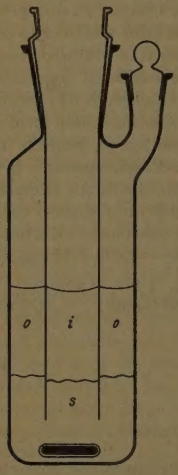


Abb. 1

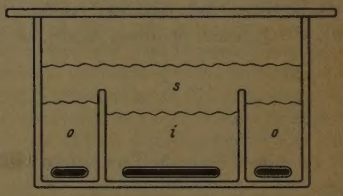


Abb. 2

Abb. 1. Extraktor nach Kirk u. Brown, für Lösungsmittel schwerer als Wasser
Abb. 2. Extraktor nach Kirk u. Brown, für Lösungsmittel leichter als Wasser

deren Dichte geringer ist als die des Wassers, führt man mit Apparat Abb. 2 durch. In diesem Falle füllt man das Extraktionsgut ebenfalls in den Außenmantel (*o*), bringt in den inneren Teil des Apparates das die gesuchten Stoffe aufnehmende Wasser (*i*) und überschichtet beide mit dem Lösungsmittel (*s*). Die Geräte gestatten in guter Ausbeute die Isolierung von Pflanzengiften wie aus einer Tabelle im Original hervorgeht, die Ausbeutezahlen für *Strychnin*, *Codein*, *Ephedrin*, *Benzedrin* und *Morphin* enthält.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1957**, 714—719. Univ. Berkeley, Cal. (USA).
K. Söllner